


М. Х. Карапетьянц
С. И. Дракин

# Общая и неорганическая химия

54(075)
К-21

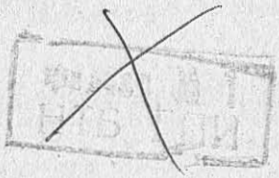
для высшей школы

*М. Х. Карапетьянц*
*С. И. Дракин*

# Общая и неорганическая химия

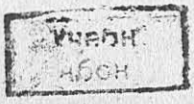
2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебника для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений*





*МОСКВА*
*"ХИМИЯ"*
*1993*



ББК 540
К 21
УДК 546 (075.8)

Рецензент: докт. хим. наук, проф. Ю. Н. Кукушкин

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.

К 21 Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1993, 592 с.: ил.
ISBN 5—7245—0709—9

Изложены современные представления о строении атомов, молекул, твердых тел и жидкостей и о природе химической связи. Рассмотрены основы термодинамики и кинетики химических реакций. Дано систематическое описание свойств элементов и их соединений.

Книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов. Представляет интерес для инженерно-технических и научных работников.

К $\frac{1701000000—069}{050(01)—93}$ КБ—12—4—93 ББК 540

Учебник для вузов

Михаил Христофорович КАРАПЕТЬЯНЦ
Сергей Иванович ДРАКИН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор *Л. Н. Николаева*
Технический редактор *Е. Н. Крушитейн*
Корректоры *М. А. Ивлиева, Л. В. Лазуткина*

ИБ № 2803

Сдано в набор 12.09.92. Подписано в печ. 17.08.93.
Формат 60×88 1/16. Бумага газетная. Гарнитура Пресс-Роман.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 36,26. Усл. кр.-отт. 36,26.
Уч.-изд. л. 48,10. Тираж (допечатка) 8000 экз. Заказ № 1470. С. 69.

Ордена «Знак почета» издательство «Химия».
Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11
Министерство печати и массовой информации Российской Федерации,
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1

ISBN 5—7245—0709—9

© М.Х. Карапетьянц, С. И. Дракин, 1993

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . . 5

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА . . . . . 7

Глава 1. Строение атома и Периодический закон Д. И. Менделеева 7

1.1. Основные понятия и определения . . . . . 7
1.2. Атомные спектры. Развитие квантовых представлений в химии 10
1.3. Волновые свойства материальных микрообъектов . . . . . 18
1.4. Квантово-механическое объяснение строения атома . . . . . 23
1.5. Периодический закон Д. И. Менделеева . . . . . 36
1.6. Связь между положением элементов в периодической системе и строением и свойствами атомов . . . . . 42

Глава 2. Строение молекул и химическая связь . . . . . 56

2.1. Основные положения теории химического строения веществ . . 56
2.2. Характеристики химической связи . . . . . 61
2.3. Физические методы определения структуры молекул . . . . . 66
2.4. Основные типы химической связи. Полярность связей . . . . . 71
2.5. Ковалентная связь. Квантово-механическое рассмотрение молекул 79
2.6. Ионная связь . . . . . 117
2.7. Химическая связь в комплексных соединениях . . . . . 124
2.8. Водородная связь . . . . . 140

Глава 3. Строение вещества в конденсированном состоянии . . . 143

3.1. Агрегатные состояния. Межмолекулярное взаимодействие . . . 143
3.2. Кристаллическое состояние . . . . . 146
3.3. Жидкое и аморфное состояния . . . . . 166

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ . . . . . 172

Глава 4. Элементы химической термодинамики . . . . . 172

4.1. Закон сохранения энергии . . . . . 172
4.2. Термохимия . . . . . 173
4.3. Закон Гесса . . . . . 175
4.4. Тепловые эффекты различных процессов . . . . . 180
4.5. Необратимые и обратимые процессы . . . . . 185
4.6. Энтропия . . . . . 187
4.7. Энергия Гиббса . . . . . 194
4.8. Влияние изменения внешних условий на химическое равновесие 212
4.9. Направление окислительно-восстановительных процессов . . . 216
4.10. Электролиз . . . . . 226

Глава 5. Кинетика химических реакций . . . . . 229

5.1. Скорость реакций . . . . . 229
5.2. Влияние концентрации на скорость реакций . . . . . 231
5.3. Влияние температуры на скорость реакций . . . . . 234
5.4. Катализ . . . . . 238
5.5. Цепные реакции . . . . . 243

Глава 6. Растворы . . . . . 245

6.1. Общее понятие о растворах и способы выражения состава растворов . . . . . 245

6.2. Образование растворов . . . . . 247
6.3. Разбавленные растворы неэлектролитов . . . . . 256
6.4. Растворы электролитов . . . . . 262
6.5. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов 265
6.6. Теории кислот и оснований . . . . . 288
6.7. Физико-химический анализ . . . . . 305

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ . . . . . 315

Глава 7. Химия *s*- и *p*-элементов . . . . . 315

7.1. Подгруппа IA (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций) 317
7.2. Подгруппа IIA (бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий) . . . . . 327
7.3. Подгруппа IIIA (бор, алюминий, галлий, индий, таллий) . . 342
7.4. Подгруппа IVA (углерод, кремний, германий, олово, свинец) 362
7.5. Подгруппа VA (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут) . . . 395
7.6. Подгруппа VIA (кислород, сера, селен, теллур, полоний) . . 430
7.7. Подгруппа VIIA (водород, фтор, хлор, бром, иод, астат) . . 452
7.8. Подгруппа VIIIA (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон) 471

Глава 8. Химия *d*-элементов . . . . . 476

8.1. Подгруппа IIIБ (скандий, иттрий, лантан, актиний) . . . . 482
8.2. Подгруппа IVБ (титан, цирконий, гафний, курчатовий) . . . 486
8.3. Подгруппа VБ (ванадий, ниобий, тантал, нильсборий) . . . . 497
8.4. Подгруппа VIБ (хром, молибден, вольфрам) . . . . . 507
8.5. Подгруппа VIIБ (марганец, технеций, рений) . . . . . 521
8.6. Подгруппа VIIIБ. Семейство железа (железо, кобальт, никель) 529
8.7. Подгруппа VIIIБ. Семейство платины (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина) . . . . . 544
8.8. Подгруппа IБ (медь, серебро, золото) . . . . . 551
8.9. Подгруппа IIБ (цинк, кадмий, ртуть) . . . . . 561

Глава 9. Химия *f*-элементов . . . . . 569

9.1. Лантаноиды . . . . . 570
9.2. Актиноиды . . . . . 573

*Приложение.* Электронное строение атомов в основном состоянии . . 578

Предметный указатель . . . . . 581

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга – учебное пособие для химико-технологических вузов (второе, переработанное и дополненное издание) написана на основе длительного (около 40 лет) опыта преподавания в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева общей и неорганической химии (курсов «Принципы химии» и «Неорганическая химия»). Книга состоит из трех частей: строение вещества, теоретические основы химических процессов, химия элементов.

Учение о строении вещества излагается на основе представлений квантовой химии. При изучении теории химических процессов широко используются понятия химической термодинамики, в частности решение вопроса о направлении протекания химических реакций дается на основе анализа значений величин фундаментальных термодинамических характеристик процессов $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$ и $\Delta S^\circ$. Это нововведение было осуществлено в 1969 г. М. Х. Карапетьянцем и теперь стало обычным в практике преподавания химии.

В третьей части книги систематически описана химия элементов, причем для объяснения свойств веществ и закономерностей химических реакций используется материал первых двух частей. Главное внимание уделено соединениям, имеющим большое практическое значение, знание свойств которых необходимо химику-технологу. Сведения о других соединениях, а также о физико-химических свойствах веществ сосредоточены в основном в дополнениях к разделам. В начале разделов указаны характерные степени окисления рассматриваемых элементов и их важнейшие соединения, на которые следует обратить особое внимание.

В книге широко представлены корреляционные зависимости для различных физико-химических свойств веществ, получившие название методов сравнительного расчета Карапетьянца. Как показывает длительный опыт преподавания, понятие об этих методах необходимо инженеру-химику для практических расчетов, оно помогает учащимся формированию представления о взаимосвязи свойств различных элементов, углубляет знание Периодического закона Д. И. Менделеева.

Поскольку данный учебный материал преподается в МХТИ уже несколько десятилетий, он отработан и

«устоялся», изменения во втором издании книги по сравнению с первым (1981 г.) сводятся к уточнению некоторых понятий, более совершенному изложению ряда вопросов, освещению новых достижений в химии, некоторому расширению дополнений.

При составлении справочных таблиц и дополнений к разделам использованы данные следующих справочников: Н. Я. Турова. Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977; Термодинамические константы веществ; справочник в 10 выпусках под ред. акад. В. П. Глушко, АН СССР, ВИНИТИ 1965–1982 г.; Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Справочник по неорганической химии. М., Химия, 1987.

Автор приносит глубокую благодарность рецензенту профессору Ю. Н. Кукушкину за ценные замечания, которые учтены в данном издании, и доценту, канд. хим. наук В. Б. Соколову (МХТИ) за организационную работу, связанную с переизданием книги.

*С. И. Дракин*

*Часть первая*

# СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

## ГЛАВА 1

## СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

### 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Атомы. *Атомы* – это наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств. Согласно основополагающим атомным представлениям, разработанным физиками Резерфордом (Англия), Бором (Дания), Шредингером (Австрия), атомы состоят из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов (электронная оболочка)*.

*Электрон* – элементарная отрицательная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда. Заряд электрона (элементарный электрический заряд) равен $-1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса электрона составляет $9{,}110 \cdot 10^{-31}$ кг. Число электронов в атомах равно числу положительного заряда ядра, выраженному в единицах элементарного заряда, поэтому атом в целом электронейтрален. При удалении от атома одного или нескольких электронов образуется положительный ион, при присоединении к атому электрона – отрицательный ион.

Ядро атома очень мало: если атом имеет размер порядка 100 пм, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 0,001–0,01 пм. Ядра атомов состоят из элементарных частиц двух видов – протонов и нейтронов. *Протон* – стабильная элементарная положительная частица, представляющая собой ядро атома легкого изотопа водорода $^{1}_{1}H$ (см. ниже); его положительный заряд равен по абсолютной величине заряду электрона. *Нейтрон* – элементарная незаряженная частица. Масса протона и нейтрона почти одинакова; она больше массы электрона соответственно в 1836,12 и 1838,65 раз. Таким образом, почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Заряд ядра определяется числом находящихся в нем протонов. Сумма числа протонов $Z$ и нейтронов $N$ дает *массовое число* $A$, т.е. $A = Z + N$.

Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называется *химическим элементом*. Разновидности элементов, атомы которых

* Существует система, состоящая из позитрона и электрона (элемент позитроний). *Позитрон* – элементарная частица, аналогичная электрону, только имеющая положительный заряд. Известны также различные *мезоатомы*, которые вместо электрона имеют другую элементарную частицу – $\mu$-мезон. Позитроний и мезоатомы малоустойчивы, среднее время их жизни составляет $\approx 10^{-6}$ с.

имеют одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называют *изотопами*. Таким образом, изотопы данного элемента отличаются друг от друга числом нейтронов в ядрах их атомов. Массовое число и заряд ядра атомов изотопов обозначают соответственно верхним и нижним индексами слева у символа химического элемента, например $^{23}_{11}Na$.

Массу атомов (молекул) принято выражать в виде относительной величины в атомных единицах массы (относительная атомная или молекулярная масса). В настоящее время относительные атомные и молекулярные массы выражают в углеродных единицах. *Углеродная единица* – это 1/12 часть массы атома изотопа углерода $^{12}_{6}C$.

Идея о том, что все тела состоят из предельно малых и далее неделимых частиц – атомов, обсуждалась еще в Древней Греции. Современное представление об атомах как мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы – молекулы, из которых состоят вещества, было впервые высказано М. В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»; эти взгляды он пропагандировал на протяжении всей своей научной деятельности. В начале XIX в. Д. Дальтон (Англия) использовал представления об атомно-молекулярном строении вещества (в отличие от М. В. Ломоносова он не допускал возможности образования молекул из одинаковых атомов) для объяснения количественных соотношений, в которых вещества вступают в реакции друг с другом (эти данные во времена М. В. Ломоносова не были известны). Дальтон ввел представление об относительных массах атомов. Работы Дальтона спустя несколько лет после их опубликования привлекли внимание большого числа исследователей; с этого времени началось широкое использование атомно-молекулярных представлений в химии и физике.

**2. Моль, число Авогадро.** За единицу количества вещества принят *моль* – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода $^{12}C$. Число частиц, содержащееся в одном моле вещества, называют *числом Авогадро*. Физико-химическая константа, соответствующая этому числу, называется *постоянной Авогадро*, ее обозначают $N_A$. Это – одна из универсальных постоянных, которая не зависит от природы вещества и внешних условий. Измерения показывают, что $N_A \approx 6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$. Значение $N_A$ может быть найдено различными независимыми экспериментальными методами, их в настоящее время известно более 60.

Количество вещества, выраженное в молях, связано с его массой величиной, называемой *молярной массой* вещества. Эта величина есть отношение массы вещества к его количеству, единица молярной массы – кг/моль или г/моль. Молярная масса численно равна относительной атомной массе (для одноатомного простого вещества) или относительной молекулярной массе (для соединения). Например, для кислорода $O_2$ относительная молекулярная масса и молярная масса соответственно равны 32 и 32 г/моль.



Зная постоянную Авогадро, можно найти абсолютное значение массы любого атома (молекулы) и оценить размеры атомов (молекул). Массу атома (молекулы) $m$ находят делением молярной массы $M$ на постоянную Авогадро, т. е. $m = M/N_A$.

Сложнее определить размер атомов. В дальнейшем будет показано, что резкой границы между атомом и окружающим его пространством не существует. Поэтому размер атома можно определить только условно. Для кристаллических простых веществ за радиус атома принимают половину расстояния между центрами соседних атомов. Эту величину можно найти, зная плотность вещества и постоянную Авогадро.

Если разделить объем, занимаемый одним молем твердого простого вещества $V_м$ (мольный объём), на постоянную Авогадро, то найдем объем $v$, приходящийся на один атом. Этот атом приближенно можно рассматривать как шар, вписанный в куб объемом $v$, тогда радиус атома $r$ выразится уравнением

$$r = {}^1/_2\sqrt[3]{V_м/N_A}. \qquad (1.1)$$

Аналогично можно приближенно оценить радиусы молекул.

Для точного расчета размеров атомов необходимо знать их расположение в кристаллах твердых веществ. Эти сведения дает метод рентгеноструктурного анализа (см. разд. 3.2). Установлено, что многие простые вещества имеют структуру, аналогичную плотнейшей упаковке шаров. В такой упаковке на долю самих шаров приходится 74,05% от занимаемого ими объема. Поэтому точное значение радиуса атома в указанных структурах может быть найдено по формуле

$$r = \sqrt[3]{0{,}7405\,(V_м/N_A)\cdot 3/(4\pi)}. \qquad (1.2)$$

Радиусы атомов имеют значения порядка 100 пм.

**3. Эквивалент.** Атомы и молекулы вступают друг с другом в химическое взаимодействие в определенных количественных соотношениях, называемых *стехиометрическими*. Выражающие их коэффициенты в химических уравнениях называют *стехиометрическими коэффициентами*. В основе стехиометрии (раздела химии, изучающего количественные соотношения участвующих в химических реакциях веществ) лежат четыре закона: закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов (первые три закона изучают в школьном курсе химии). Согласно закону эквивалентов вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам (т. е. в эквивалентных количествах).

*Эквивалент* – это реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону

водорода или в окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону. Например, в кислотно-основной реакции

$$3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

шести ионам водорода (в трех реагирующих частицах $H_2SO_4$) соответствуют две частицы $Al(OH)_3$, следовательно, одному иону водорода эквивалентна одна треть частицы $Al(OH)_3$, т. е. 1 эквивалент $Al(OH)_3$ равен $^1/_3Al(OH)_3$. В реакции окисления-восстановления с участием перманганат-ионов, происходящей в кислой среде

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

1 эквивалент $MnO_4^-$ равен $^1/_5$ этого иона. Числа $^1/_3$ и $^1/_5$ (в этих примерах) называют *фактором эквивалентности*, его обозначают $f_{экв}$.

Единицей количества эквивалента (как любой структурной единицы вещества) является моль. Масса одного эквивалента вещества – *эквивалентная масса* $M_{экв}$ равна

$$M_{экв} = f_{экв}M \quad (M - \text{молярная масса}).$$

Как и молярная масса, эквивалентная масса выражается в кг/моль или г/моль.

Следует иметь в виду, что в различных реакциях одно и то же вещество может иметь разные эквиваленты, но обычно их число невелико.

Использование эквивалента вещества значительно упрощает химические расчеты. В любой последовательности реакций из эквивалента одного вещества всегда образуется один эквивалент любого другого вещества. Поэтому для вычисления выхода продукта нет необходимости записывать уравнения реакций, подбирать стехиометрические коэффициенты, проводить расчет для каждой реакции отдельно.

## 1.2. АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ. РАЗВИТИЕ КВАНТОВЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ХИМИИ

1. Экспериментальный метод исследования атомов. Экспериментальной основой теории строения атомов служат главным образом данные, полученные при изучении атомных спектров испускания или поглощения излучения, регистрируемые спектральными методами. Эти методы использовали вначале (после их разработки в 1859 г.) для химического исследования атомного (элементного) состава веществ (спектральный анализ), в дальнейшем они были усовершенствованы и теперь являются мощным средством для изучения строения вещества.



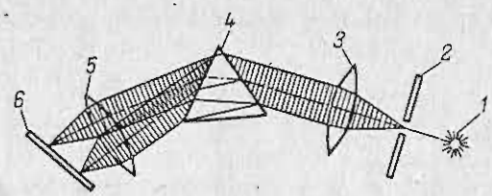



Рис. 1.1. Схема действия спектрографа:
*1* – источник света; *2* – входная щель; *3*, *5* – оптические линзы; *4* – призма; *6* – фотопластинка

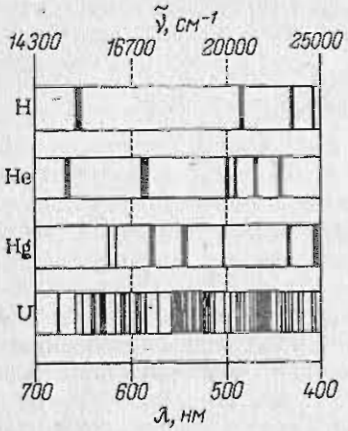
Атомы в возбужденном состоянии способны испускать или поглощать излучение определенных длин волн (или определенных частот), поэтому атомные спектры строго индивидуальны для данного химического элемента.

Атомный (элементный) анализ наиболее часто проводят по спектрам испускания – *эмиссионный спектральный анализ*. Исследуемое вещество вводят в источник излучения, где вещество диссоциирует на атомы, которые переходят в возбужденное состояние. Испускаемое ими излучение разлагается в спектр, для чего его пропускают через призму из стекла или из кварца. Спектр регистрируют на фотографической пластинке или другими способами. Для возбуждения спектра и его регистрации применяют спектральные приборы – спектрографы (рис. 1.1).

Спектры, получаемые разложением испускаемого телами излучения, по виду разделяют на линейчатые, полосатые и непрерывные. Установлено, что линейчатый спектр получается от излучения, испускаемого атомами, а полосатый – молекулами. Применение спектрографов высокой разрешающей способности показывает, что полосы состоят из большого числа линий, расположенных очень близко друг к другу. Атом каждого элемента и молекула индивидуального вещества имеют свой характерный спектр, который состоит из совершенно определенного набора линий или полос, отвечающих соответствующим значениям длин волн. В данном разделе рассмотрены атомные спектры. Примеры таких спектров показаны на рис. 1.2, на котором помимо шкалы длин волн нанесена шкала волновых чисел *.

Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, в спектре железа насчитывается свыше пяти тысяч линий. Многие линии в атомных спектрах состоят из нескольких очень близко расположенных линий – *мультиплетов*. Если поместить источник излучения в магнитное поле, то произойдет расщепление одиночных линий – вместо одной линии в

* Волновым числом $\tilde{\nu}$ называется величина, обратная длине волны: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, оно измеряется в $см^{-1}$. Волновое число характеризует частоту колебаний $\nu = c\tilde{\nu}$, где $c$ – скорость света.



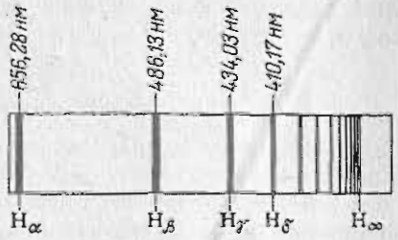




Рис. 1.3. Атомный спектр водорода в видимой и ближней УФ-областях (серия Бальмера)

Рис. 1.2. Атомные спектры некоторых элементов (схематическое изображение).

Толщина спектральных линий на рисунке условно характеризует их интенсивность (в действительности все линии имеют одну и ту же толщину, соответствующую ширине щели спектрографа); во избежание загромождения рисунка приведены только наиболее интенсивные линии

спектре появится несколько близко расположенных линий (*эффект Зеемана*). Аналогичное явление наблюдается при помещении источника излучения в электрическое поле (*эффект Штарка*).

2. Спектр водорода. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области в нем имеются только четыре линии (рис. 1.3), они обозначаются $H_\alpha$, $H_\beta$, $H_\gamma$ и $H_\delta$. В прилегающей к видимой ультрафиолетовой (УФ) области имеется еще ряд линий, которые вместе с указанными четырьмя линиями образуют серию, получившую название *серии Бальмера* по имени швейцарского ученого. В 1885 г. он обнаружил, что волновые числа $\tilde{\nu}$ линий этой серии очень точно выражаются следующей закономерностью:

$$\tilde{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2), \text{ где } R = 109\,678 \text{ см}^{-1}, \; n = 3, \; 4, \; 5, \ldots \qquad (1.3)$$

Входящая в эту формулу константа $R$ называется *постоянной Ридберга*.

При изучении спектра водорода в дальней УФ и инфракрасной (ИК) областях было обнаружено еще несколько серий линий, названных по имени исследовавших их ученых *сериями Лаймана* (УФ-область), *Пашена, Брэкетта* и *Пфунда* (ИК–область). Оказалось, что волновые числа линий этих серий выражаются формулами, аналогичными формуле Бальмера, содержащими вместо $2^2$ соответственно $1^2$, $3^2$, $4^2$ и $5^2$.



Таким образом, водородный спектр можно описать общей формулой

$$\tilde{\nu} = (R/n_1^2) - (R/n_2^2), \qquad (1.4)$$

где $n_1$ и $n_2$ – целые числа, принимающие значения от 1 до ∞, при этом $n_2 > n_1$.

Как видно из (1.4), число линий в спектре водорода бесконечно велико (по краям серий, соответствующим большим значениям $n_2$, линии располагаются очень близко друг к другу и становятся трудно различимыми). Таким образом, большое число линий, наблюдаемых в спектре водорода, описывается весьма простой зависимостью.

3. Спектры атомов других элементов. Серии линий были обнаружены и в атомных спектрах всех других элементов. В отличие от спектра водорода серии линий здесь не располагаются отдельно в различных участках спектра, а накладываются друг на друга. Тем не менее по определенным признакам (по внешнему виду линий – резкий или «диффузный», т. е. размытый, по способу возбуждения излучения – дуговой или искровой, по мультиплетности, по характеру расщепления в магнитном и электрическом полях и др.) спектроскописты научились различать эти серии.

В 1889 г. Ридберг (Швеция) обнаружил, что волновые числа линий спектральной серии можно выразить как разности двух функций целых чисел $n_1$ и $n_2$:

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2), \text{ где } n_2 > n_1. \qquad (1.5)$$

Числовые значения этих функций называют *спектральными термами*. Для атома водорода, однозарядного иона гелия $He^+$, двухзарядного иона $Li^{2+}$ и других частиц, содержащих только один электрон, спектральные термы выражаются формулой (1.6); аналогичной формулой (1.7), только с введением поправки $\alpha$, описываются спектральные термы атомов других элементов*:

$$T = RZ^2/n^2, \qquad (1.6) \qquad T = RZ^2/(n+\alpha)^2, \qquad (1.7)$$

где $Z = 1$ для атома водорода, $Z = 2$ для однозарядного иона $He^+$, $Z = 3$ для двухзарядного иона $Li^{2+}$ и т. д.; $\alpha$ – число, меньшее единицы, которое постоянно для спектральных линий данной серии. Для различных серий поправки $\alpha$ обозначаются буквами *s, p, d, f*. Эти обозначения являются первыми буквами английских названий серий: *sharp* – резкая, *principal* – главная, *diffuse* – диффузная, *fundamental* – основная.

Таким образом, огромное число спектральных линий описывается сравнительно простыми зависимостями, отличительной

* Уравнение (1.7) наиболее точно описывает спектры щелочных металлов. Для других элементов оно незначительно расходится с опытом; это расхождение может быть устранено введением, кроме $\alpha$, еще одной небольшой поправки к целому числу $n$.

особенностью которых является наличие целочисленных параметров.

4. Квантование энергии электронов в атомах. Для объяснения зависимости распределения лучистой энергии от длины волны в спектрах нагретых тел в 1900 г. немецкий физик Планк высказал предположение, ставшее фундаментальным в теории строения атома, а именно: энергия передается колеблющимися в твердом теле атомами не непрерывно, а отдельными неделимыми порциями – *квантами*; энергия кванта лучистой энергии $E$ зависит от частоты излучения $\nu$:

$$E = h\nu, \tag{1.8}$$

где $h$ – *постоянная Планка*, равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

В дальнейшем Эйнштейн распространил представления Планка о дискретности энергии на электромагнитное излучение, указав, что его можно рассматривать как поток квантов (см. разд. 1.3).

Поскольку каждая спектральная линия характеризуется строго определенной длиной волны, а следовательно, и строго определенной частотой, то это означает, что атомы могут испускать или поглощать кванты света только строго определенной энергии, которая для каждой спектральной линии может быть вычислена по уравнению (1.8).

Испуская квант света, атом переходит из одного энергетического состояния с более высокой энергией $E_2$ в другое состояние с более низкой энергией $E_1$. В соответствии с уравнением (1.8) можно записать

$$h\nu = E_2 - E_1 \text{ или } \tilde{\nu} = E_2/(hc) - E_1/(hc), \tag{1.9}$$

где $c$ – скорость света.

Сравнение уравнений (1.5) и (1.9) показывает, что они аналогичны. Отсюда следует, что энергия электронов в атоме связана с термом соотношением

$$E = -hcT. \tag{1.10}$$

Таким образом, спектральные термы характеризуют энергию электронов в атомах. Спектр каждого атома имеет свой набор термов, следовательно, у электронов в данном атоме могут быть не какие угодно, а только строго определенные энергии. Когда какая-либо величина имеет ряд строго определенных дискретных значений, говорят, что она *квантована*. Отсюда следует, что теория строения атома должна объяснить квантование энергии $E$ электронов в атомах и указать способ вычисления значений $E$, которые с большой точностью определяют из спектральных данных по соотношению (1.10).



Значение энергии электрона в атоме согласно (1.10) получается со знаком минус. Это связано с тем, что за состояние с нулевой энергией принимают то, в котором электрон с кинетической энергией, равной нулю, удален от ядра на бесконечно большое расстояние, и по мере приближения электрона к ядру атома энергия электрона уменьшается, т. е. становится отрицательной величиной, абсолютное значение которой растет с уменьшением расстояния между электроном и ядром.

В соответствии с (1.6) соотношение (1.10) для атома водорода ($Z = 1$) принимает вид

$$E = -hcR/n^2. \tag{1.11}$$

Так как энергия электронов в атомах квантована, то говорят, что в атомах существуют определенные *уровни энергии*, или *энергетические уровни* электронов.

Совокупность энергетических уровней в атоме составляет его энергетический спектр. Переходом электрона с одного энергетического уровня на последующий (более высокий или более низкий) объясняется происхождение линий в атомных спектрах испускания или поглощения. Таким образом, дискретному энергетическому спектру атома соответствует его оптический спектр. Изучение молекулярных спектров приводит к выводу, что и в молекулах имеется набор «дозволенных» уровней энергии электронов (см. разд. 2.3). Уровни энергии в атоме водорода представлены на рис. 1.4, который объясняет также возникновение спектральных линий при переходе электрона с одного уровня энергии на другой *.

Современные приборы для изучения спектров отличаются высокой точностью. Так, длины волн спектральных линий обычно определяют с точностью порядка 0,0001%, а часто и значительно более высокой. Атомные спектры химических

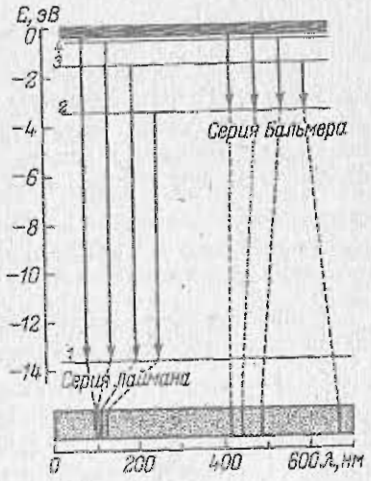



Рис. 1.4. Энергетические уровни электрона в атоме водорода

* При рассмотрении электронных процессов в атомах и молекулах удобной единицей энергии является электронвольт (эВ) – энергия, приобретаемая электроном при ускорении в электрическом поле на участке с разностью потенциалов в 1 В; 1 эВ $\approx 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

элементов исследованы очень подробно (определены длины волн огромного числа спектральных линий, их интенсивность, тонкая структура и другие характеристики); получены весьма обширные и надежные данные об уровнях энергии электронов в атомах.

Кроме спектральных данных имеется много других фактов, свидетельствующих о том, что электроны в атоме обладают строго определенными энергиями.

**5. Развитие представлений о строении атома.** Английский физик Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил (1911 г.) *планетарную модель атома* – электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро.

В 1913 г. датский физик Бор предположил, что электрон в атоме может двигаться без излучения энергии по *стационарным орбитам*. Согласно Бору, момент импульса электрона, обусловленный его движением по круговой орбите, равен

$$M = m_e v r = n(h/2\pi), \qquad (1.12)$$

где $m_e$ и $v$ – масса и скорость электрона; $r$ – радиус орбиты; $n = 1, 2, 3, \ldots$; $h$ – постоянная Планка.

Величину $h/2\pi$ принято обозначать $\hbar$, тогда (1.12) запишется так:

$$m_e v r = n\hbar. \qquad (1.12а)$$

Исходя из указанного выше предположения (постулата), Бор разработал теорию строения атома водорода, используя уравнения классической механики и электростатики. Приравнивая центростремительную силу, действующую на электрон, к силе притяжения его к ядру, можно записать

$$m_e v^2/r = ke^2/r^2, \qquad (1.13)$$

где $k = 1/(4\pi\varepsilon_0)$; $\varepsilon_0$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; $\varepsilon_0 = 10^7/(4\pi c^2) = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; в СГСЭ системе единиц $k = 1$.

Решая систему уравнений (1.12а) и (1.13), получаем выражение для скорости движения электрона по стационарной орбите

$$v = ke^2/(n\hbar) \qquad (1.14)$$

и радиуса орбиты

$$r = n^2\hbar^2/(km_e e^2), \quad (1.15), \quad \text{отсюда } r = 52{,}9n^2 \text{ (в пм)}$$

Следовательно, радиус первой боровской орбиты, обозначаемый $a_0$, составляет 52,9 пм, что согласуется по порядку величины с известными размерами атомов. Величина $a_0$ имеет большое значение в теории строения атома.



Бор вычислил энергию электрона на различных орбитах. Принимая во внимание уравнения кинетической $T$ и потенциальной $U$ энергии

$$T = mv^2/2, \qquad (1.16) \qquad U = -ke^2/r, \qquad (1.17)$$

и подставляя выражения $v$ и $r$ [(1.14.) и (1.15)], получаем уравнение для полной энергии электрона $E = T + U$:

$$E = -k^2 m_e e^4/(2n^2\hbar^2). \qquad (1.18)$$

Эта теоретическая формула согласуется с полученным из эксперимента соотношением (1.11). Совместное решение (1.11) и (1.18) приводит к теоретическому выражению для постоянной Ридберга

$$R = 2\pi^2 k^2 m_e e^4/(ch^3), \qquad (1.19)$$

которое дает значение, очень близкое к найденному из опыта ($R = 109\,737$ см$^{-1}$). Полное совпадение рассчитанного по теории Бора значения $R$ с экспериментальным ($R = 109\,678$ см$^{-1}$), см. разд. 1.2, получается, если учесть, что электрон и ядро вращаются вокруг общего центра масс (лежащего близко к ядру). Тогда вместо $m_e$ в выражение для $R$ вводится *приведенная масса* электрона $m_e^*$, равная

$$m_e^* = m_e/(1 + m_e/M), \qquad (1.20)$$

где $M$ – масса ядра.

Последующим развитием теории Бора явилась теория строения многоэлектронных атомов, разработанная (1916–1925 гг.) Зоммерфельдом (Германия). Ученым было предположено, что стационарные орбиты в атомах могут быть не только круговыми, но и эллиптическими и могут различным образом располагаться в пространстве. При этом размеры орбит и их расположение в пространстве задавались правилами квантования, представляющими обобщение уравнения (1.12). С помощью этой теории удалось объяснить многие закономерности, характерные для спектров. Вместе с тем теория Бора – Зоммерфельда имеет ряд неустранимых недостатков, что обусловило необходимость ее замены более совершенными представлениями. Главные недостатки теории Бора–Зоммерфельда таковы.

1. Теория является «гибридом» несовместимых теоретических положений, с одной стороны – уравнений классической механики и электростатики, с другой – не вытекающих из них правил квантования.

2. Расчет ряда спектральных характеристик, в частности интенсивности спектральных линий и их мультиплетности, по этой теории дает результаты, не совпадающие с опытом.

3. Энергия электронов в многоэлектронных атомах, рассчитанная по этой теории, также не соответствует экспери-



Учебн. абон.

ментальным данным (даже для такой простейшей системы, как атом гелия).

4. Данную теорию оказалось невозможным применить для количественного объяснения химической связи. Так, расчет энергии разрыва связи в наиболее простой системе – ионизированной молекуле $H_2^+$ – дает отрицательное значение этой величины, т. е. расчет показывает, что такая молекула не может существовать. Однако в действительности эта частица существует, и энергия разрыва связи в ней равна +255 кДж/моль.

## 1.3. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛЬНЫХ МИКРООБЪЕКТОВ

Современная теория строения атомов и молекул основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой, – *микрообъектов*. Эти законы были окончательно сформулированы в 1925–1926 гг. Они резко отличаются от законов, определяющих движение больших тел – *макрообъектов*, к которым принадлежат предметы, видимые в оптический микроскоп или невооруженным глазом.

В основе современной теории строения атомов лежит представление о двойственной природе микрообъектов – они могут проявлять себя как частицы и как волны, т. е. микрообъекты обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами.

1. Двойственная природа света. Впервые двойственная корпускулярно-волновая природа была установлена для света. В первой половине прошлого века в результате изучения явлений интерференции и дифракции света было экспериментально доказано, что свет представляет собой электромагнитные волны. Возникновение в определенных условиях явлений интерференции и дифракции – характерная особенность любого волнового процесса. Однако в XX в. стали известны многочисленные явления, свидетельствующие о том, что свет представляет собой поток материальных частиц. На основе представлений Планка о передаче лучистой энергии квантами Эйнштейн предложил гипотезу о *световых квантах*, названных *фотонами*. Корпускулярные свойства света особенно отчетливо проявляются в явлении фотоэффекта.

*Фотоэффектом* называется испускание электронов металлами и полупроводниками под действием света. Согласно волновой теории света энергия $E$ вылетающих электронов (фотоэлектронов) должна быть пропорциональна освещенности. Однако опыт показывает, что энергия $E$ от освещенности не зависит. Оказалось, что максимальная энергия фотоэлектронов $E_{макс}$ выражается следующим уравнением (*соотношение Эйнштейна*):

$$E_{макс} = h\nu - A, \qquad (1.21)$$

где $A$ – работа выхода электрона из вещества.



Данное уравнение получается, если предположить, что фотон – частица, обладающая энергией $h\nu$, которую она передает электрону в веществе.

Приравнивая энергию фотона $h\nu$ к полному запасу энергии фотона $mc^2$ и принимая во внимание, что $\nu = c/\lambda$, получаем соотношение, связывающее длину волны излучения $\lambda$ с массой $m$ и скоростью фотона $c$:

$$\lambda = h/(mc). \qquad (1.22)$$

Фотоэффект совершенно определенно указывает на корпускулярную природу излучения, а интерференция и дифракция столь же определенно свидетельствуют о волновой природе света. Отсюда следует вывод, что движение фотонов подчиняется особым законам, в которых сочетаются как корпускулярные, так и волновые характеристики.

2. Волны де Бройля. В 1924 г. де Бройль (Франция) предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но также любым другим микрочастицам. Движение микрочастицы можно рассматривать как волновой процесс, и для него справедливо соотношение, аналогичное (1.22):

$$\lambda = h/(m\nu), \qquad (1.23)$$

где $m$ и $\nu$ – масса и скорость частицы.

Волны, соответствующие движущимся микрочастицам, получили название *волн де Бройля*.

Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось. Было обнаружено явление *дифракции электронов*. При прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопластинке наблюдается такая же дифракционная картина, как и при прохождении излучения с длиной волны, равной значению $\lambda$, вычисленному по уравнению (1.23). В качестве дифракционной решетки можно использовать кристаллы металлов (атомы в кристаллах расположены в правильном порядке, образуя естественную дифракционную решетку). Впервые опыты, обнаружившие дифракцию электронов, были проведены в 1927 г. Девиссоном и Джермером (США).

В настоящее время дифракция электронов широко используется для изучения структуры веществ. Прибор для наблюдения этого явления – электронограф – стал обычным прибором в физико-химических лабораториях. Для структурных исследований применяется также *дифракция нейтронов*. Изучена дифракция атомов гелия, молекул водорода и других частиц. Таким образом, двойственная корпускулярно-волновая природа микрообъектов является надежно установленным фактом.

Для макрообъектов значения $\lambda$, вычисленные по (1.23), исчезающе малы. Так, для частицы массой 1 г, движущейся со

скоростью 1 см/с, $\lambda = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ см. Волновые свойства макрообъектов никак не проявляются. Если длина волны излучения значительно меньше радиусов атомов ($10^{-8}$ см), то невозможно построить дифракционную решетку, позволяющую обнаружить волновую природу частицы. Иное дело – микрочастицы, для них длина волны соизмерима с атомными радиусами. Так, для электрона, ускоренного в электрическом поле с потенциалом в 1 В ($v = 5{,}93 \cdot 10^7$ см/с), $\lambda \doteq 1{,}23 \cdot 10^{-7}$ см.

При прохождении потока электронов (или других микрочастиц) через дифракционную решетку интенсивность этого потока в одних направлениях увеличивается, а в других – уменьшается, что характерно для волн, длина волны которых соответствует уравнению де Бройля. Интенсивность потока электронов определяет вероятность попадания электрона в различные участки экрана, регистрирующего электроны.

Таким образом, распределение вероятности пребывания микрочастиц в пространстве описывается закономерностями, аналогичными закономерностям волнового движения. В этом проявляется *корпускулярно-волновой дуализм*. Волны де Бройля иногда называют *волнами вероятности*.

Уравнение де Бройля позволяет предсказывать результаты дифракции потока микрочастиц, обладающих постоянной кинетической энергией, когда скорость частиц, а следовательно, и длина волны де Бройля постоянны. Однако в атомах и молекулах потенциальная (и кинетическая) энергия электронов зависит от расстояния между частицами, и непосредственно использовать уравнение де Бройля в этих случаях нельзя; требуется его обобщение, учитывающее указанное обстоятельство. Это было сделано квантовой механикой.

**3. Квантовая механика. Уравнение Шредингера.** В 1925–1926 гг. Гейзенберг (Германия) и Шредингер (Австрия) разработали теорию, описывающую движение микрочастиц. Эта теория получила название *квантовой механики*. Механику, основанную на законах Ньютона и применимую к движению макрообъектов, стали называть *классической механикой*.

В отличие от теории строения атомов Бора-Зоммерфельда квантовая механика не является искусственным соединением законов классической механики с правилами квантования. Это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащей противоречий. Все результаты, полученные на основе квантовой механики, находятся в полном соответствии с экспериментом.

Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *волновым уравнением Шредингера*, которое играет в ней ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более фундаментальных положений. Оно было получено Шредингером на основании анализа аналогии между закономерностями классической механики и оптики.



Уравнение Шредингера является дифференциальным уравнением в частных производных. Для стационарного состояния одной частицы массой $m$ оно имеет вид*

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi, \qquad (1.24)$$

где $h$ – постоянная Планка; $\psi$ – переменная величина (см. ниже); $U$ – потенциальная энергия частицы; $E$ – полная энергия частицы; $x$, $y$, $z$ – координаты.

Часто уравнение (1.24) записывают в компактной форме, обозначая символом $\hat{H}$ (оператор Гамильтона – *гамильтониан)* все те математические действия, которые производят в левой части над величиной $\psi$:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \qquad (1.25)$$

Переменная $\psi$ называется *волновой функцией*. Ее квадрат $\psi^2$ имеет определенный физический смысл: произведение $\psi^2 dv$ равно вероятности нахождения рассматриваемой частицы в элементе объема $dv$. Величину $\psi^2$ называют *плотностью вероятности*, или, если речь идет об электроне, *электронной плотностью* **.

В соответствии с физическим смыслом волновой функции она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в нуль в тех местах пространства, где частица не может находиться. Например, для движущегося электрона в атоме функция $\psi$ должна становиться равной нулю на бесконечно большом расстоянии электрона от ядра.

Из уравнения Шредингера находят полную энергию системы $E$ и зависимость функции $\psi$ (и $\psi^2$) от координат, т. е. распределение вероятности пребывания частицы в пространстве, в частности распределение электронной плотности в атоме. Решение уравнения Шредингера для атомов и молекул всегда приводит к определенному набору дозволенных значений энергии электронов $E$. Таким образом, теоретически выводится известное из опыта квантование энергии. Примечательно, что этот результат получается из уравнения (1.24), которое само не содержит набора каких-либо чисел. Найдя $E$ и $\psi(x, y, z)$, можно вычислить лю-

* Уравнение (1.24) применимо только в тех случаях, когда состояние системы не изменяется с течением времени, т. е. это уравнение *для стационарных состояний*. В общей форме уравнение Шредингера включает время.

** Волновая функция может быть комплексной. В этом случае плотность вероятности определяется произведением $\psi\psi^*$, где $\psi^*$ – комплексно-сопряженная величина. Величина $(\psi\psi^*)^{1/2}$ называется модулем волновой функции и обозначается $|\psi|$. Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме $dv$ в общем случае равна $|\psi|^2 dv$.

бые определяемые экспериментально характеристики квантовой системы.

На первый взгляд может показаться странным, что из одного уравнения (1.24) в принципе можно получить полную информацию о всех свойствах самых разнообразных атомов и молекул. Но это становится понятным, если учесть, что по существу уравнение Шредингера представляет обобщенную запись множества различных уравнений, которые различаются выражением функции потенциальной энергии $U = f(x, y, z)$. От выражения $U$ зависят как метод решения уравнения, так и результат. Строгое аналитическое решение уравнения Шредингера возможно только для одноэлектронных систем. Для расчета более сложных квантовых систем применяют приближенные методы расчета с помощью ЭВМ.

Понятия квантовой механики резко отличаются от понятий классической механики. Квантовая механика оперирует с вероятностями нахождения частиц, и ничего не говорит о траектории частицы, ее координатах и скорости в тот или иной момент времени; эти понятия в квантовой механике не имеют смысла. Вместе с тем в ней сохраняют свое значение понятия массы, энергии и момента импульса частицы. Так как представление о движении в квантовой механике резко отличается от классического, часто вместо выражения «движение электрона» (в атоме, молекуле и т. д.) употребляют термин *состояние электрона*.

Одним из основных положений квантовой механики является *соотношение неопределенностей* (или *принцип неопределенностей*), установленное Гейзенбергом в 1927 г. Согласно этому соотношению невозможно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$ в данный момент времени. Чем точнее определяется координата частицы, тем более неопределенным становится ее импульс, и, наоборот, чем точнее известен импульс, тем более неопределенна координата. Соотношение неопределенностей имеет вид:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \qquad (1.26) \qquad \text{или} \qquad \Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m, \qquad (1.27)$$

где $\Delta x$ – неопределенность положения частицы, т. е. неопределенность значения ее координаты $x$ в рассматриваемый момент времени; $\Delta p_x$ и $\Delta v_x$ – неопределенности составляющих импульса и скорости в направлении координаты $x$.

Поскольку величина $\hbar$, входящая в соотношение неопределенностей, очень мала, для макрообъектов неопределенности в значении координаты и импульса чрезвычайно малы (обусловленные ими эффекты не могут быть обнаружены никакими приборами). При описании движения макрообъектов следует рассматривать их точную траекторию и пользоваться законами классической механики.



## 1.4. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

**1. Строение атома водорода.** Атом водорода имеет наиболее простое строение: один электрон движется в поле ядра. Для такой системы функция потенциальной энергии, входящая в уравнение Шредингера, имеет вид:

$$U = -e^2/r, \qquad (1.28)$$

где $r$ – расстояние от ядра.

При решении уравнения Шредингера в данном случае пользуются полярной системой координат в пространстве, центр которой совпадает с ядром атома (рис. 1.5). Если в прямоугольной (декартовой) системе координат положение частицы задается координатами $x$, $y$ и $z$, то в полярной системе оно определяется радиусом-вектором $r$ (расстоянием частицы от центра системы координат) и углами $\theta$ (угол широты) и $\varphi$ (угол долготы).

В результате решения уравнения Шредингера в полярной системе координат получают волновую функцию $\psi$ в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi). \qquad (1.29)$$

Выражение $R(r)$ называется *радиальной составляющей* волновой функции, произведение $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ – ее *угловой составляющей*.

Наличие трех степеней свободы движения электрона приводит к тому, что в решении уравнения Шредингера проявляются три величины, которые могут принимать только целочисленные значения – три *квантовых числа;* они обозначаются буквами $n$, $l$ и $m_l$. Эти величины входят в выражения как радиальной, так и угловой составляющих волновой функции. В самом общем виде результат решения уравнения Шредингера для атома водорода можно выразить записью

$$R(r) = f_1(n, l); \ \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \ \Phi(\varphi) = f_3(m_l). \qquad (1.30)$$

Квантовые числа $n$, $l$ и $m_l$ могут принимать следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty,$$
$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots, (n-1),$$
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l. \qquad (1.31)$$

Далее будет указано, что квантовые числа $n$, $l$ и $m_l$ характеризуют состоя-

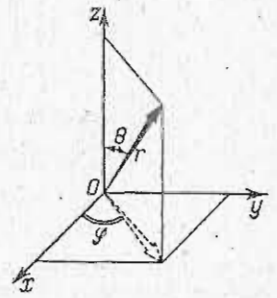



Рис. 1.5. Полярная система координат. Пунктирная стрелка показывает проекцию радиуса-вектора на плоскость $xy$

ние электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

Как видно из (1.30), квантовые числа $n$ и $l$ входят в выражение функции $R$, поэтому они определяют функцию радиального распределения вероятности пребывания электрона в атоме. Графики этих функций для атома водорода показаны на рис. 1.6.

На оси ординат отложены значения вероятности пребывания электрона в атоме, заданные выражением $4\pi r^2 R^2(r)$, которое объясняется следующим образом. Как указано выше, вероятность пребывания электрона в элементе объема $dv$ пропорциональна квадрату волновой функции $\psi^2$, а следовательно, и квадрату ее радиальной составляющей $R^2(r)$. Введение множителя $4\pi r^2$ вызвано тем, что при рассмотрении задачи в полярной системе координат элемент объема $dv$ можно представить как объем шарового слоя толщиной $dr$, т. е. $dv = 4\pi r^2 dr$. Умножив $\psi^2$ на $4\pi r^2$, получаем вероятность, отнесенную не к единице объема, а к единице расстояния от ядра атома, – функцию радиального распределения электронной плотности.

Из рис. 1.6 следует, что в отличие от теории Бора–Зоммерфельда, согласно которой электрон движется по определенным орбитам, квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, однако вероятность его пребывания в различных областях пространства неодинакова.

Современным представлениям о движении электрона в атоме отвечает понятие об *электронном облаке*, плотность которого в различных точках пространства определяется квадратом волновой функции $\psi^2$. В настоящее время вместо выражения «орбита» пользуются термином *орбиталь*, который обозначает отвечающее законам квантовой механики распределение вероятности пребывания электрона в пространстве, определяемое $\psi$-функцией. Волновую функцию, характеризующую орбиталь, часто для краткости также называют орбиталью.

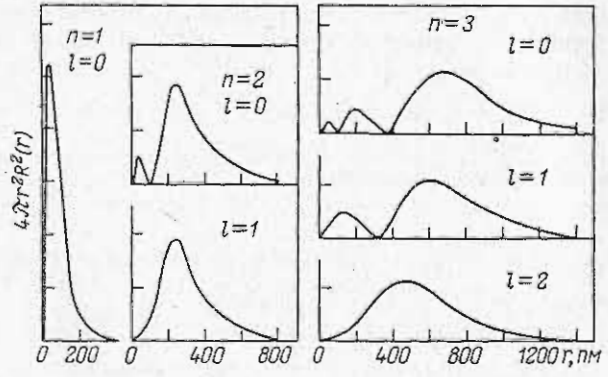



Рис. 1.6. Функции радиального распределения вероятности пребывания электрона для различных состояний атома водорода



Принята специальная система обозначения орбиталей, по которой орбитали обозначают строчными латинскими буквами, соответствующими определенным значениям квантового числа $l$:

| $l$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Орбиталь | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ | $g$ | $h$ |

(Первые четыре буквы совпадают с обозначением спектральных термов, см. разд. 1.2.) Состояние электрона в атоме записывают в виде выражений, в которых квантовое число $n$ указывают цифрами, а число $l$ – строчными буквами $s$, $p$, $d$,... Например, запись $1s$ следует понимать как состояние электрона, для которого $n = 1$ и $l = 0$; запись $2p$ – состояние электрона, для которого $n = 2$ и $l = 1$ и т. д. Число электронов в атоме с данными значениями $n$ и $l$ указывается в верхнем индексе при букве, обозначающей орбиталь. Так, запись $2s^2$ (читается «два эс два») показывает, что в атоме есть два электрона с $n = 2$ и $l = 0$.

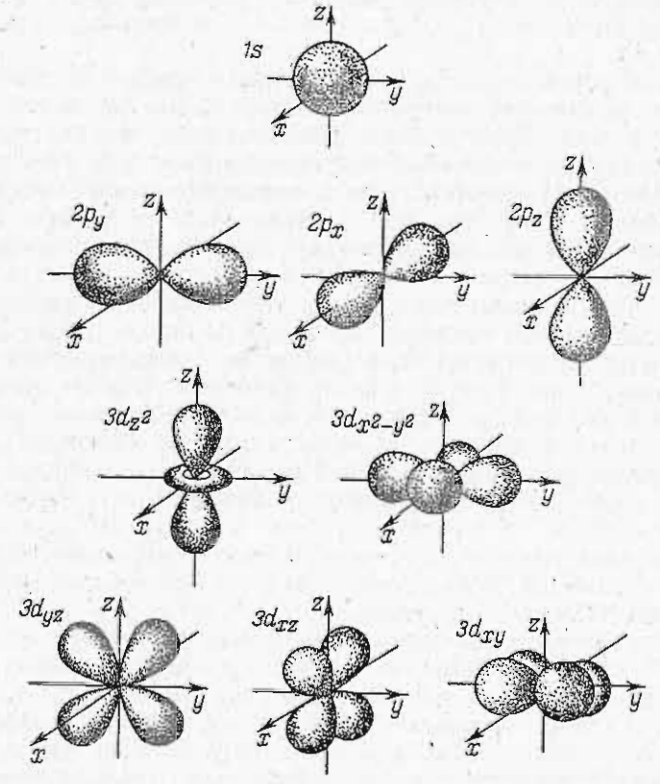



Рис. 1.7. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы $\psi^2$)

Форму электронного облака определяет угловая составляющая волновой функции $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$. Для ее изображения часто пользуются *полярными диаграммами*. Если построить бесконечное множество отрезков, пропорциональных значениям $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$ и выходящих из начала полярной системы координат (ядро атома) под всевозможными углами, то конечные точки этих отрезков образуют определенную поверхность, характеризующую форму орбитали. Полярная диаграмма – изображение этой поверхности. Часто также используют полярные диаграммы, представляющие не саму величину $\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi)$, а ее квадрат. На рис. 1.7 представлены полярные диаграммы $\psi^2$, показывающие форму электронного облака для некоторых орбиталей. Около фигур на рис. 1.7 указаны обозначения соответствующих орбиталей: $1s$, $2p_x$, $3d_{z^2}$ и другие; нижние индексы в этих обозначениях характеризуют расположение орбитали в пространстве, а для $d_{z^2}$-орбитали – также ее форму (эти индексы взяты из математических выражений соответствующих волновых функций, так, в формулу волновой функции $d_{z^2}$-орбитали входит величина, пропорциональная $z^2$).

Можно также показать форму орбитали, изобразив граничную поверхность, внутри которой находится большая часть электронного облака (95%). Если требуется показать на рисунке точное значение волновой функции, то пользуются контурными диаграммами, на которых точки, соответствующие одинаковым значениям волновой функции $\psi$ (или $\psi^2$), соединяют линиями, около этих линий указывают определенные значения $\psi$ (или $\psi^2$).

Рис. 1.8 иллюстрирует разные способы изображения $2p_z$-орбитали атома водорода. Несмотря на то что представленные фигуры имеют различную форму, они обладают одинаковой симметрией, характерной для $p_z$-орбитали. Форма орбиталей важна для понимания особенностей химической связи.

**2. Квантовые числа электронов в атомах.** Квантовые числа очень важны для понимания свойств веществ и природы химической связи, поэтому следует рассмотреть их физический смысл.

Квантовые числа $n$, $l$ и $m_l$ определяют геометрические особенности орбитали. Они также связаны с физическими характеристиками движения электрона.

Квантовое число $n$ равно числу узловых поверхностей орбитали. Узловой поверхностью называется геометрическое место точек, для которых $\psi = 0$. Очевидно, если $\psi = 0$, то и $\psi^2 = 0$, поэтому плотность электронного облака на узловой поверхности равна нулю. В число узловых поверхностей включается также поверхность, лежащая на бесконечно большом расстоянии от ядра – в этом случае $\psi$ всегда равна нулю.

Наличие узловых поверхностей в атомах и молекулах связано



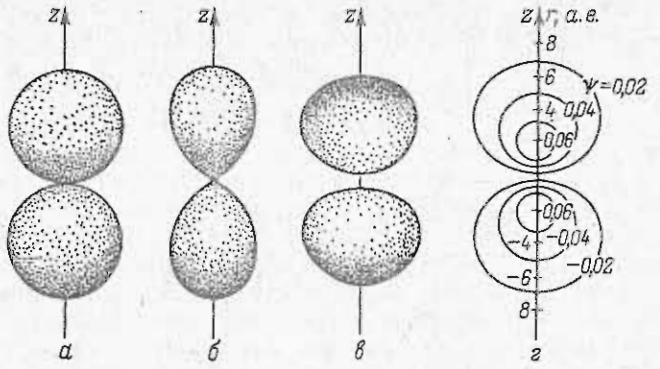



Рис. 1.8. Изображение $2p_z$-орбитали:
*а* – полярная диаграмма $\psi$; *б* – полярная диаграмма $\psi^2$; *в* – граничная поверхность $\psi$; *г* – контурная диаграмма в атомной системе единиц (в этой системе единицами заряда и длины являются заряд электрона и радиус первой боровской орбиты $a_0$

с общими закономерностями микромира. Движение микрочастиц описывается соотношениями, аналогичными уравнениям волнового движения. В любой волне имеются точки, где смещение колеблющейся величины равно нулю. Если колебательный процесс происходит в трех измерениях, то совокупность данных точек образует узловую поверхность.

Узловые поверхности в атомах бывают двух видов: не проходящие через центр атома (ядро) и проходящие через него. Первые представляют собой сферы, центр которых совпадает с ядром атома, вторые – это плоские или конические поверхности. Наличие сферических узловых поверхностей проявляется в радиальной составляющей волновой функции, а именно на определенных расстояниях от ядра функция $\psi$ равна нулю, это хорошо видно из рис. 1.6.

Квантовое число $l$ показывает, сколько узловых поверхностей орбитали проходит через атомное ядро. Как указано выше, одна из узловых поверхностей всегда лежит на бесконечно большом расстоянии от ядра. Отсюда понятно, что $l$ может изменяться в пределах от 0 до $n-1$. На рис. 1.9 показано расположение узловых поверхностей, проходящих через центр атома, в различных состояниях электрона. Если сравнить этот рисунок с рис. 1.7, видно, что «лепестки» орбиталей располагаются между узловыми поверхностями.

Таким образом, квантовое число $l$ определяет форму, точнее симметрию, орбитали. Все $s$-орбитали ($l = 0$) сферические (угловая составляющая волновой функции постоянна; узловых поверхностей, проходящих через ядро, нет), $p$-орбитали имеют форму гантели, $d$-орбитали – четырехлепестковой розетки и т. д.

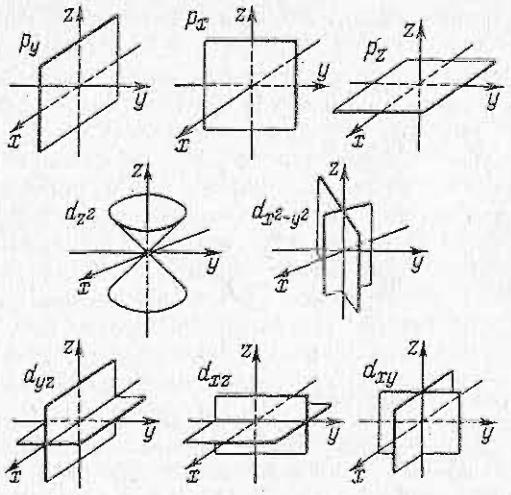



Рис. 1.9. Расположение узловых поверхностей для различных состояний электрона

Квантовое число $m_l$ определяет расположение орбитали в пространстве. Оно показывает, сколько узловых поверхностей пересекает любую окружность с центром в начале координат, лежащую в плоскости $xy$ (не считая узловой поверхности, лежащей в плоскоски $xy$).

Как уже отмечалось, в соответствии с представлениями квантовой механики, электрон в атоме может находиться на любом расстоянии от ядра, однако вероятность его пребывания в разных местах различна. Зная распределение электронной плотности в атоме, можно вычислить среднее расстояние электрона от ядра $r_{ср}$, которое характеризует размер орбитали. Величина $r_{ср}$ определяется значениями квантовых чисел $n$ и $l$. Для электрона в атоме водорода и в водородоподобных ионах ($He^+$, $Li^{2+}$,...) расстояние $r_{ср}$ выражается соотношением

$$r_{ср} = \frac{a_0 n^2}{Z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}, \qquad (1.32)$$

где $Z$ – заряд ядра; $a_0$ – радиус первой боровской орбиты.

Из уравнения (1.32) видно, что величина $r_{ср}$ приблизительно пропорциональна $n^2$. Таким образом, можно сказать, что квантовое число $n$ определяет размер орбитали электрона.

Следует отметить, что максимум функции радиального распределения вероятности нахождения электронов в атоме водорода для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т. д. состояний отвечает расстоянию $r$ от ядра, равному радиусу соответствующей боровской орбиты (см. разд. 1.6).



Энергия электрона в атоме $m_e$ зависит только от квантового числа $n$; решение уравнения Шредингера дает соотношение

$$E = -k^2 m_e e^4/(2n^2\hbar^2). \qquad (1.33)$$

где $k$, $m_e$, $e$, $\hbar$ – см. уравнение (1.18).

Как видно, получается то же выражение, что и в теории Бора [см. уравнение (1.18)], но в отличие от последней квантовая механика приходит к этому результату путем решения уравнения Шредингера, не прибегая к произвольному предположению о возможности движения электрона по определенному набору орбит, задаваемому рядом целых чисел.

Число $n$ определяет основную характеристику электрона в атоме водорода – его энергию, поэтому оно называется *главным квантовым числом*. Квантовое число $l$ называют *орбитальным*, оно определяет орбитальный момент импульса электрона M:

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}. \qquad (1.34)$$

Момент импульса является вектором. Его направление определяется квантовым числом $m_l$, т. е. $m_l$ характеризует расположение орбитали в пространстве. Направление вектора может быть задано проекцией на какую-либо координатную ось, например на z (может быть найдена проекция орбитального момента импульса только на одну ось, нахождение других проекций не допускается соотношением неопределенностей; если были бы найдены три проекции, то была бы известна траектория электрона). Проекция орбитального момента импульса электрона определяется соотношением

$$M_Z = \hbar m_l. \qquad (1.35)$$

Величина $m_l$ называется *магнитным квантовым числом*, так как от нее зависит проекция орбитального магнитного момента электрона.

Квантовые числа $n$, $l$ и $m_l$, фигурирующие в решении уравнения Шредингера для атома водорода, не полностью характеризуют движение электронов в атомах. Экспериментально установлено, что электрон имеет еще одно фундаментальное свойство, называемое *спином*. Спин проявляется в существовании у электрона собственного момента импульса и связанного с ним магнитного момента. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. Проекция собственного момента импульса электрона может иметь только два значения: $+1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$ (знаки «плюс» и «минус» соответствуют различным направлениям вращения электрона). Поэтому в теорию строения атома введено *спиновое квантовое число* $m_s$, которое может иметь только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, т. е. отличается на единицу, как и остальные квантовые числа. Учет

спина волновой функции может быть осуществлен введением множителя в выражение, получаемое из уравнения Шредингера.

Таким образом, четыре квантовых числа $n$, $l$, $m_l$ и $m_s$ полностью характеризуют движение электрона в атоме. Никаких других независимых от квантовых чисел характеристик у этого движения не может быть.

Поскольку энергия электронов в атоме водорода определяется величиной $n$ и не зависит от остальных квантовых чисел, то, очевидно, может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Такие состояния являются *вырожденными*. Вырождение исчезает при воздействии на электрон в атоме внешнего электрического или магнитного поля. Электрон в состояниях с одними и теми же значениями $n$, но различными числами $m_l$ или $m_s$ по-разному взаимодействует с внешним полем, в результате энергии электрона в этих состояниях становятся неодинаковыми. Этим объясняется расщепление спектральных линий при помещении источника излучения в электрическое или магнитное поле (эффекты Штарка и Зеемана).

Сказанное об атоме водорода полностью применимо к другим аналогичным одноэлектронным системам – ионам $He^+$, $Li^{2+}$ и т. д. Энергия электрона в таких атомах зависит от заряда ядра $Z$, в этом случае в числитель уравнения (1.33) вместо множителя $e^4$ вводят множитель $e^4Z^2$.

**3. Многоэлектронные атомы.** Как и в атоме водорода, в многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется значениями четырех квантовых чисел $n$, $l$, $m_l$ и $m_s$, которые могут принимать те же значения, что и у атома водорода.

В многоэлектронных атомах электрон движется в поле не только ядра, но и других электронов. Влияние этого фактора приводит к тому, что энергии электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом $n$, но разными орбитальными квантовыми числами $l$ становятся различными (причины этого явления обсуждены в разд. 1.6). Следовательно, энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел $n$ и $l$. При этом энергия возрастает как с увеличением $n$, так и с увеличением $l$. Зависимость энергии электрона от $l$ тем более значительна (по сравнению с зависимостью от $n$), чем больше электронов содержит атом.

Энергетические уровни в многоэлектронных атомах описываются следующей общей закономерностью: уровни $ns$, $(n-1)d$ и $(n-2)f$ сравнительно мало различаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем уровень $np$. Последовательность энергетических уровней в порядке возрастания энергии примерно следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 5d \approx 4f < 6p$$



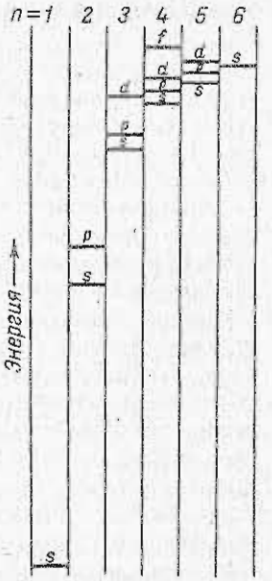



Рис. 1.10. Энергетические уровни в многоэлектронных атомах (примерная схема)

На рис. 1.10 представлена схема, показывающая относительное расположение энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Эта схема приблизительна, она справедлива для первых двадцати элементов в периодической системе Д. И. Менделеева; энергия уровней изменяется при переходе от одних атомов к другим.

Состояние электронов в многоэлектронных атомах всегда отвечает квантово-механическому закону, сформулированному Паули (*принцип Паули*). Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Принцип (запрет) Паули ограничивает число электронов в атоме, имеющих определенные значения $n$, $l$, $m_l$, $m_s$ (может быть только ограниченное число не повторяющих друг друга комбинаций этих величин). Максимальное число электронов в атоме, обладающих данным $n$, равно $2n^2$.

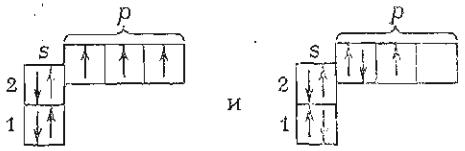
Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением $n$, которое определяет среднее расстояние электрона от ядра, составляет *энергетический уровень* (электронный слой). Энергетические уровни обозначают прописными латинскими буквами:

| $n$ . . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Обозначение уровня | *K* | *L* | *M* | *N* | *O* | *P* | *Q* |

Электроны с одинаковыми значениями $n$ и $l$ составляют энергетический подуровень (*электронную оболочку*); различают $s$-оболочки, $p$-оболочки и т. д. Максимальное число электронов в оболочке равно $2(2l+1)$. Про электроны, у которых одинаковы $n$, $l$, $m_l$, говорят, что они занимают определенную орбиталь. На одной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Если на $s$-подуровне могут быть только два электрона (с противоположными спинами), то уже на $p$-подуровне их число может достигать шести. Поэтому возникает вопрос, каким образом ориентированы спины электронов. Так, для атома азота (электронная конфигурация $1s^22s^22p^3$, два электрона на первом уровне, пять – на втором) возможны два следующих варианта

электронного строения:




Каждому квадрату (называемому *квантовой ячейкой*) соответствует определенная орбиталь*. В первой схеме все *p*-электроны имеют разные значения $m_l$, во второй – у двух *p*-электронов они одинаковы. Квантовая механика и анализ атомных спектров показывают, что заполнение орбиталей, отвечающее низшему энергетическому состоянию атома, происходит следующим образом. При заполнении подуровня электроны сначала располагаются по орбиталям, отвечающим различным значениям магнитного квантового числа, и только после того как все орбитали подуровня однократно заполнены, в орбиталях появляется по два электрона с противоположно направленными спинами**. Иными словами, заполнение энергетических подуровней происходит таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным. Это важное положение носит название *правила Хунда*. Из двух приведенных схем строения атома азота устойчивому состоянию (с наименьшей энергией) отвечает первая, где все *p*-электроны занимают разные орбитали.

4. Происхождение атомных спектров. Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в состояниях с минимальной энергией. Состояние атомов с минимальной энергией называется *основным состоянием*. При сообщении атому энергии (в результате столкновения с другим атомом, поглощения кванта света, электронного удара и др.) один или несколько электронов в атоме могут перейти на более высокий энергетический уровень. В этом случае атом становится *возбужденным*. В возбужденном состоянии атом, как правило, находится очень короткое время (порядка $10^{-5}$ – $10^{-8}$ с), после чего электрон возвращается на низкий энергетический уровень и атом снова переходит в основное состояние. Если между низшим уровнем энергии и тем уровнем, на котором находится электрон, имеются промежуточные уровни, то указанный переход может совершаться в несколько этапов.

Как уже указывалось в разд. 1.2, при переходе электрона с более высокого энергетического уровня на более низкий излучается квант света, частота которого определяется разностью энергий уровней, см. уравнение (1.9). Эта частота характеризует соответствующую линию спектра. Таким образом, появление каждой спектральной линии обусловлено переходом электрона с одного энергетического уровня на другой (см. рис. 1.4). Поэтому спектр элемента позволяет судить об энергетических переходах электронов, происходящих при возвращении атома из возбужденного состояния в основное.

Переходы электронов, принадлежащих к внутренним слоям, вызывают *рентгеновское излучение*, длина волн которого значительно меньше, чем длина волн видимого света. Это обусловлено тем, что внутренние электроны более прочно связаны с атомным ядром, поэтому их переходы сопряжены с большими энергетическими изменениями, что согласно уравнению (1.9) приводит к излучению высокой частоты и, следовательно, малой длины волны. Рентгеновские спектры состоят из небольшого числа линий; их частоты закономерно изменяются с увеличением заряда ядра при переходе от одного элемента к другому (см. разд. 1.5).

Переходы внешних электронов в атомах сопряжены с меньшими энергетическими изменениями и обусловливают излучение в видимой и УФ-областях.

Исследование спектров дает возможность определить электронное строение атомов элементов, а именно – найти значения квантовых чисел и энергии электронов в атомах (обычно под термином «электронное строение атома» понимают строение атома в основном состоянии).

Определение электронного строения по спектральным данным во многих случаях очень сложно. Для этого необходимо установить принадлежность линий в спектре к тем или иным сериям и, используя правила квантовой механики, выяснить, каким переходом обусловлено появление каждой из спектральных линий. Учитывая огромное число линий в спектрах, можно понять трудность этой задачи. В результате кропотливой работы многих исследователей установлено электронное строение атомов большинства элементов (см. Приложение). Значительную роль в систематизации и расшифровке атомных спектров сыграл Периодический закон Д. И. Менделеева.

Энергетические уровни и распределение электронной плотности в многоэлектронных атомах в принципе могут быть рассчитаны теоретически методами квантовой механики.

5. Энергетические характеристики атомов – энергия ионизации и сродство к электрону. Поведение атомов в химических процессах в значительной мере зависит от того, насколько прочно их электроны удерживаются атомом. Важной характеристикой атома, количественно определяющей его способность отдавать электрон, является *энергия ионизации* –

* Квантовые ячейки изображены со сдвигом по вертикали, чтобы наглядно показать возрастание энергии в ряду 1*s*-, 2*s*-, 2*p*-состояний. Соответствующие схемы в третьей части книги даны без сдвига ячеек.

** Спин, определяемый собственным моментом импульса электрона, является вектором, поэтому он обозначается стрелкой. Суммарный спин двух электронов с противоположными спинами равен нулю.

энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, находящегося в основном состоянии. Это понятие применимо и к молекулам. Энергию ионизации обычно выражают в электронвольтах (1 эВ = 1,602 · $10^{-19}$ Дж). Так же как и энергетические уровни электронов в атомах, энергию ионизации можно определить из спектральных данных.

Коротковолновая граница спектральной серии, отвечающей переходам электрона в основное состояние, соответствует выделению энергии при переходе электрона, находящегося за пределами атома, в основное состояние. Очевидно, для отрыва электрона от атома необходимо затратить ту же энергию. Таким образом, энергия ионизации может быть вычислена по уравнению (1.8) из частоты, соответствующей коротковолновой границе указанной серии. (Терм, отвечающий наиболее низкому энергетическому уровню, называют *основным*.) Энергию ионизации можно определить и другими способами.

Многоэлектронные атомы имеют несколько энергий ионизации $I_1$, $I_2$,..., соответствующих отрыву первого, второго и т. д. электронов, при этом всегда $I_1 < I_2 < I_3 < ...$, так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает электрон.

В табл. 1.1 приведены значения энергий ионизации некоторых атомов. Наименьшее значение энергии ионизации ($I_1$) имеют щелочные металлы. У элементов при переходе от одного значения $I$ к другому часто наблюдается резкое изменение энергии. Так, для атома бора отрыв 4-го и 5-го электронов требует примерно десятикратной (по сравнению с 1-, 2- и 3-м электронами) затраты энергии. В табл. 1.1 указанные скачки отмечены ступенчатыми линиями. Данная закономерность непосредственно свидетельствует о группировке электронов в слои.

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома. Вместе с тем этот электрон испытывает и отталкивание со стороны электронов атома. Теоретический расчет и экспериментальные данные показывают, что для многих атомов энергия притяжения свободного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек. Атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый отрицательный однозарядный ион. Энергия, выделяющаяся при добавлении электрона к нейтральному атому, который в результате переходит в однозарядный отрицательный ион, называется *сродством атома к электрону*. Эту величину можно трактовать как взятую с тем же знаком энергию отрыва электрона от отрицательного однозарядного иона. Подобно энергии ионизации сродство к электрону обычно выражают в электронвольтах.

Квантово-механические расчеты показывают, что энергия



*Таблица 1.1. Энергии ионизации атомов некоторых элементов*

| Атом | $I$, эВ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| H | 13,595 | | | | |
| He | 24,581 | 54,403 | | | |
| Li | 5,390 | 75,619 | 122,419 | | |
| Be | 9,320 | 18,206 | 153,850 | 217,657 | |
| B | 8,296 | 25,149 | 37,920 | 259,298 | 340,127 |
| C | 11,256 | 24,376 | 47,871 | 64,48 | 392,00 |
| N | 14,53 | 29,593 | 47,426 | 77,450 | 97,863 |
| O | 13,614 | 35,146 | 54,934 | 77,394 | 113,873 |
| F | 17,418 | 34,98 | 62,646 | 87,23 | 114,214 |
| Ne | 21,559 | 41,07 | 63,5 | 97,16 | 126,4 |
| Na | 5,138 | 47,29 | 71,65 | 98,88 | 138,60 |
| Mg | 7,644 | 15,031 | 80,12 | 109,29 | 141,23 |
| Al | 5,984 | 18,823 | 28,44 | 119,96 | 153,77 |
| Si | 8,149 | 16,34 | 33,46 | 45,13 | 166,73 |
| P | 10,484 | 19,72 | 30,156 | 51,354 | 65,007 |
| S | 10,357 | 23,4 | 35,0 | 47,29 | 72,5 |
| Cl | 13,01 | 23,80 | 39,90 | 53,5 | 67,80 |
| Ar | 15,755 | 27,62 | 40,90 | 59,79 | 75,0 |
| K | 4,339 | 31,81 | 46 | 60,90 | 82,6 |
| Ca | 6,111 | 11,868 | 51,21 | 67 | 84,39 |

отталкивания, вызванная присоединением двух и более электронов к атому, всегда больше энергии притяжения, т. е. сродство атома к двум и более электронам всегда – отрицательная величина. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы ($O^{2-}$, $S^{2-}$, $N^{3-}$ и др.) в свободном состоянии существовать не могут. Как показано далее, есть основания полагать, что такие ионы не существуют и в молекулах, и в кристаллах, поэтому запись формул $Ca^{2+}S^{2-}$, $Cu^{2+}O^{2-}$ и т. п. следует рассматривать лишь как весьма грубое приближение.

Сродство к электрону точно определено не для всех атомов. В табл. 1.2 приведены значения сродства к электрону $E$ для атомов некоторых элементов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов.

*Таблица 1.2. Сродство к электрону атомов некоторых элементов*

| Атом | $E$, эВ | Атом | $E$, эВ | Атом | $E$, эВ | Атом | $E$, эВ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 0,754 | C | 1,268 | Na | 0,546 | S | 2,077 |
| He | 0 | N | −0,07 | Mg | 0 | Cl | 3,615 |
| Li | 0,620 | O | 1,46 | Al | 0,46 | Br | 3,364 |
| Be | 0 | F | 3,398 | Si | 1,385 | I | 3,061 |
| B | 0,28 | Ne | 0 | P | 0,074 | Se | 2,020 |

1. Периодический закон; периодичность свойств элементов. Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. Ученый сформулировал этот закон так: «Свойства простых тел*, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Выражением Периодического закона является периодическая система элементов.

Детальное изучение строения атомов показало, что периодичность свойств элементов обусловлена точнее не атомной массой, а электронным строением атомов. Электронное строение атома в основном (невозбужденном) состоянии определяется числом электронов в атоме, которое равно положительному заряду ядра. Таким образом, заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в современной формулировке Периодический закон звучит так: свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов. Заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева: порядковый номер элемента равен заряду ядра атома (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Как правило, возрастание заряда ядра (увеличение в нем числа протонов) сопровождается увеличением среднего значения масс изотопов, образующих элемент, т. е. атомной массы элемента. Благодаря этому факту Д. И. Менделееву удалось составить таблицу, расположив элементы в порядке возрастания их атомных масс. Исключение составляют четыре пары элементов: Ar и K, Co и Ni, Te и I, Th и Pa; первый элемент каждой пары имеет немного большую атомную массу, чем второй, хотя заряд ядра атома у него меньше. Д. И. Менделеев расположил Ar, K, Co, Ni, Te и I в таблице не в порядке возрастания атомных весов (современная формулировка Периодического закона устранила это кажущееся несоответствие)**.

Периодический закон указывает на периодический характер зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов. На

* Простым телом (теперь говорят «простое вещество», или «элементное вещество») является вещество, состоящее из атомов одного элемента. Примеры таких веществ: металлический натрий, алмаз, графит, аргон.

** Первый элемент каждой из этих пар содержит сравнительно много тяжелого изотопа. Так, аргон, состоящий из изотопов с массовыми числами 36, 38 и 40, содержит 99% $^{40}_{18}Ar$; калий, состоящий из изотопов с массовыми числами 39, 40 и 41, содержит 93% $^{39}_{19}K$. У кобальта известен один стабильный изотоп $^{59}_{27}Co$, у никеля преобладает изотоп $^{58}_{28}Ni$.



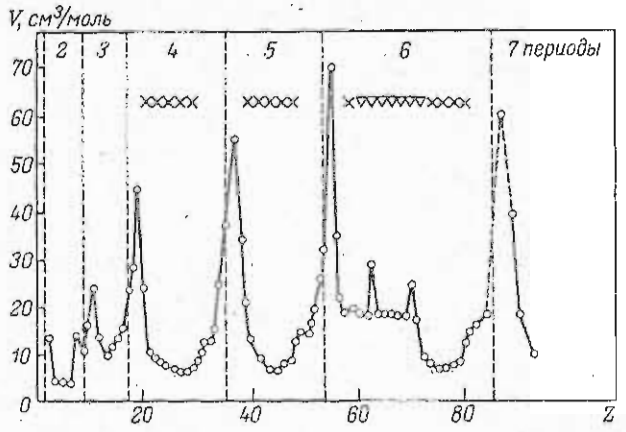



Рис. 1.11. Зависимость атомного объема простых веществ от порядкового номера элемента (× – элементы побочных подгрупп, ▽ – лантаноиды)

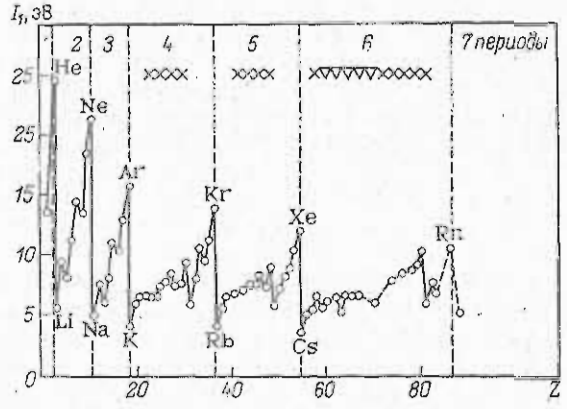



Рис. 1.12. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента (× – элементы побочных подгрупп, ▽ – лантаноиды)

рис. 1.11 и 1.12 показаны зависимости атомных объемов* и первых энергий ионизации атомов от порядкового номера элементов (т. е. от заряда атомного ядра). Эти зависимости выражаются кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Аналогичный характер имеет подобная зависимость и для многих

* Атомным объемом называется объем, занимаемый одним молем простого вещества.

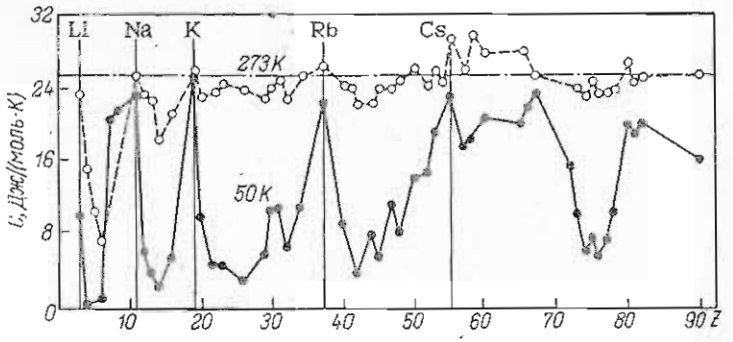



Рис. 1.13. Зависимость атомной теплоемкости от порядкового номера элемента

других свойств (коэффициент сжимаемости, коэффициент расширения, температуры плавления и кипения, радиусы ионов и т. д.).

Свойств, которые не подчиняются периодической зависимости от порядкового номера элементов, очень мало. На первый взгляд, к непериодическим свойствам можно отнести удельную теплоемкость простых веществ.

Действительно, атомная теплоемкость $C$ – произведение удельной теплоемкости $c$ [Дж/(г · К)] на атомную массу $A$, согласно *правилу Дюлонга и Пти*, есть величина приблизительно постоянная:

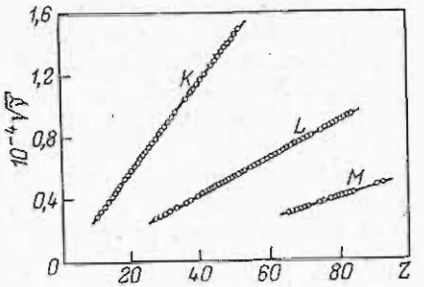
$$C = cA \approx 26 \text{ Дж/(моль · К)}. \qquad (1.36)$$

Это правило раньше использовали для нахождения значений атомных масс. Правило показывает, что с ростом атомной массы удельная теплоемкость плавно уменьшается. Таким образом, данное свойство как будто бы не обнаруживает периодичности. Справедливость этого правила иллюстрирует зависимость на рис. 1.13: если исключить экспериментальные точки для самых легких элементов, то остальные точки на графике для 273 К действительно группируются вокруг одной горизонтали (пунктирная кривая); эти точки близки к значению 26 Дж/(моль · К). Однако расположение на том же графике точек для 50 К выявляет периодичность изменения теплоемкости. Поэтому точнее следует считать, что кривая для 273 К на рис. 1.13 указывает не на зависимость, выраженную уравнением (1.36), а на «сглаживание» периодичности при повышении температуры.

Непериодическим свойством можно считать частоту линий рентгеновского спектра. Эта величина плавно возрастает с



Рис. 1.14. Зависимость $\sqrt{\tilde{\nu}}$ для линий серий $K$, $L$, $M$ рентгеновского спектра от порядкового номера элемента




увеличением порядкового номера элемента в соответствии с уравнением

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = A(Z - b), \qquad (1.37)$$

где $\tilde{\nu}$ – волновое число определенной (первой, второй и т. д.) линии одной и той же серии рентгеновского спектра; $Z$ – порядковый номер элемента; $A$ и $b$ – константы.

Справедливость уравнения (1.37) иллюстрирует рис. 1.14. Эта закономерность была установлена экспериментально в 1913 г. физиком Мозли (Англия). Работа Мозли позволила доказать, что заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента, и подтвердила правильность расположения элементов в периодической системе. Уравнение Мозли позволяет определять экспериментально порядковые номера элементов.

Уравнение (1.37) может быть получено теоретически. Как указано выше, рентгеновский спектр обусловлен переходами электронов на внутренних оболочках атома. Для атомов и ионов с одним электроном спектральный терм выражается соотношением (1.6). Применим это соотношение к электрону, расположенному на одной из внутренних оболочек атома. Электроны, находящиеся на большем расстоянии от ядра, чем рассматриваемый, оказывают малое влияние на энергию последнего, так как они значительно менее прочно связаны с ядром; их воздействием на рассматриваемый электрон можно пренебречь. Те электроны, которые находятся между рассматриваемым электроном и ядром, уменьшают притяжение электрона к ядру. Этот эффект можно формально рассматривать как уменьшение действующего на электрон заряда ядра на некоторую величину $b$, называемую постоянной экранирования. Тогда выражение (1.6) для терма приобретает вид

$$T = R[(Z-b)^2/n^2], \text{ откуда } \tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (Z-b)^2 R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]. \qquad (1.38)$$

Если рассматривать переходы электронов между одними и теми же энергетическими уровнями в разных атомах, то величина $R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ будет постоянной; ее можно обозначить $A^2$. Тогда получим уравнение, тождественное формуле Мозли (1.37).

2. Структура периодической системы элементов. Предложены сотни различных вариантов периодической системы элементов, однако широкое применение получили варианты, весьма близкие к таблице, составленной Д. И. Менделеевым.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева состоит из семи периодов, которые представляют собой горизонтальные последовательности элементов, расположенные по возрастанию заряда их атомного ядра. Периоды 1, 2, 3, 4, 5, 6 содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента. Седьмой период не завершен. Периоды 1, 2 и 3 называют *малыми*, остальные – *большими*. Вследствие различия периодов по длине и другим признакам может быть много способов их относительного расположения в таблице. В настоящее время обычно применяют короткопериодный вариант, в котором периоды 1, 2 и 3 содержат по одному ряду элементов, а периоды 4, 5 и 6 имеют по два ряда. Пользуются также длиннопериодным вариантом, в котором все периоды состоят из одного ряда и начала и концы периодов расположены одинаково.

Каждый период (за исключением первого) начинается типичным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует типичный неметалл. При этом переход от металла к неметаллу в периодах сопровождается постепенным ослаблением свойств, присущих металлам, и усилением свойств, характерных для неметаллов. Благородные газы отделяют типичный неметалл данного периода от типичного металла, открывающего следующий период.

В первом периоде, кроме гелия, имеется только один элемент – водород. Значит, следует ожидать, что водород сочетает свойства, типичные как для металлов, так и для неметаллов. Далее будет показано, что водород более сходен с галогенами, чем со щелочными металлами.

Четвертый и пятый периоды в отличие от второго и третьего периодов содержат *вставные декады* элементов: вслед за вторым элементом четвертого периода (Ca) расположены 10 *переходных элементов* (декада Sc – Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga – Kr). Аналогично построен пятый период.

Следующие два периода (шестой и седьмой) имеют двойные вставки элементов. Вслед за вторым элементом шестого периода (Ba) расположена вставная декада (переходные элементы La – Hg), причем после первого переходного элемента La в нее в свою очередь вставлено 14 элементов – *лантаноидов** (Ce – Lu). После Hg располагаются остальные 6 основных элементов шестого периода (Tl – Rn).

Аналогично построен и незавершенный седьмой период. В нем за первым элементом вставной декады (Ac) следуют 14 элементов – *актиноидов* (Th – Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам.

По вертикали периодическая система подразделяется на восемь групп (I – VIII), которые в свою очередь делятся на подгруппы – *главные*, или подгруппы А, начинающиеся с элементов первого и второго периодов, и *побочные*, или подгруппы Б, содержащие элементы вставных декад. Подгруппа VIIIБ – особая, она содержит *триады* элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Таким образом, каждый элемент в периодической системе занимает строго определенное положение, которое отмечается *порядковым*, или *атомным*, номером (с указанием рядом символа элемента и других его характеристик).

Сходство элементов внутри каждой группы – наиболее заметная и важная закономерность в периодической системе. Детальное рассмотрение выявляет много других закономерностей, лишь частично рассмотренных в данной книге. В частности, проявляется *диагональное сходство* у пар элементов Li и Mg, Be и Al, B и Si и др. Эта закономерность обусловлена приблизительной компенсацией изменения свойств по вертикали (в группах) их изменением по горизонтали (в периодах).

**3. Предсказание свойств веществ с помощью Периодического закона.** Периодический закон Д. И. Менделеева дает возможность определять свойства простых веществ и химических соединений. Впервые предсказание свойств было осуществлено самим Д. И. Менделеевым; он рассчитал свойства и тех элементов, которые не были еще открыты. Как известно, предсказания Д. И. Менделеева полностью подтвердились. История естествознания не знает других примеров столь многостороннего прогноза, который бы так блестяще оправдался.

Для предсказания свойств простых веществ и соединений Д. И. Менделеев использовал следующий прием: он находил неизвестные свойства как среднее арифметическое из свойств окружающих элемент соседей в периодической системе, справа и слева, сверху и снизу. Этот способ может быть назван *методом Д. И. Менделеева*. Рассмотрим этот прием на примере селена. Соседями селена слева и справа являются мышьяк и бром, образующие водородные соединения $H_3As$ и HBr, отсюда очевидно, что селен может образовать соединение $H_2Se$, и свойства этого соединения (температуры плавления и кипения, растворимость в воде, плотность в жидком и твердом состояниях и т. д.) будут близки к среднему арифметическому из соответствующих свойств соединений $H_3As$ и HBr. Так же можно определить свойства $H_2Se$ как среднее из свойств аналогичных соединений элементов, расположенных в периодической системе сверху и снизу от селена – серы и теллура, т. е. $H_2S$ и $H_2Te$. Очевидно, что ре-

* По соображениям удобства ряды лантаноидов и актиноидов записывают отдельно в низу таблицы (в короткопериодном варианте).

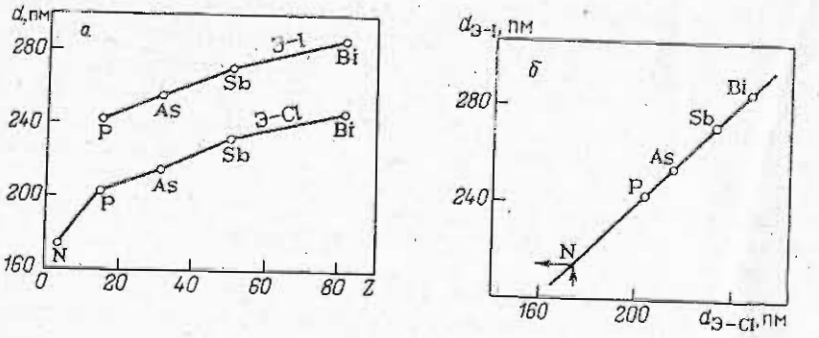



Рис. 1.15. К определению межатомного расстояния в молекулах методом сравнительного расчета:

*а* – зависимость межатомных расстояний Э–I и Э–Cl в молекулах иодидов и хлоридов элементов группы VA; *б* – взаимосвязь межатомных расстояний Э–I и Э–Cl

зультат получится наиболее достоверным, если вычислять свойства как среднее из свойств четырех соединений: $H_3As$, HBr, $H_2S$ и $H_2Te$. Данный метод широко применяется и в настоящее время для оценки значений свойств неизученных веществ.

Возможны и другие пути применения Периодического закона для определения неизвестных физико-химических постоянных. В частности, предложено использовать Периодический закон в *методах сравнительного расчета* (М. Х. Карапетьянц). В этих методах физико-химические постоянные находят сопоставлением известных величин. Рассмотрим применение одного из методов сравнительного расчета (всего таких методов шесть) на примере определения межъядерного расстояния N–I в молекуле трииодида азота $NI_3$.

Как видно из рис. 1.15*а*, зависимость расстояния между атомами иода и связанными с ним атомами элементов пятой группы P, As, Sb, Bi в газообразных $PI_3$, $AsI_3$, $SbI_3$, $BiI_3$ от порядкового номера элементов нелинейная, поэтому определить по ней неизвестные расстояния N–I в $NI_3$ не представляется возможным. Аналогичная нелинейная зависимость наблюдается и для расстояния Э–Cl в газообразных соединениях $NCl_3$, $PCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$. Однако, если сопоставить расстояния Э–I с расстояниями Э–Cl, то оказывается, что точки хорошо ложатся на прямую (рис. 1.15 *б*), и это позволяет найти неизвестное расстояние N–I (214 пм). В дальнейшем будет приведено много примеров подобных сопоставлений, представляющих количественное выражение Периодического закона*.

## 1.6. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ АТОМОВ

**1. Заполнение электронных слоев и оболочек.** Рассмотрим связь между электронным строением атомов в основном состоянии и положением элементов в периодической системе.

* Методами сравнительного расчета М. Х. Карапетьянцем с сотр. найдено более 6 тысяч неизвестных значений физико-химических свойств.



Первый элемент в периодической системе – водород. Его единственный электрон отвечает *K*-слою ($n = 1$), т. е. состоянию $1s$. У гелия два электрона ($1s^2$), отличающиеся спинами.

В атомах элементов, следующих за гелием, формируется *L*-слой ($n = 2$), так как наличие третьего электрона в первом слое означало бы нарушение запрета Паули. Второй электронный слой завершается у неона; у него заполнены и *s*-, и *p*-оболочки. В атомах элементов от натрия до аргона комплектуется третий электронный слой подобно второму.

После заполнения *s*- и *p*-оболочек в третьем слое остается свободной вся *d*-оболочка (10 вакансий), однако у следующих за аргоном калия и кальция начинает заполняться четвертый слой и лишь со скандия возобновляется достройка третьего слоя (формирование *d*-оболочки). Эта достройка заканчивается у атома меди. Заполнение *d*-оболочки в декаде переходных элементов Sc–Zn осуществляется не вполне регулярно – у атомов Cr и Cu на $4s$-оболочке находятся не два электрона, а один, т. е. происходит, как иногда говорят, «провал» внешнего *s*-электрона на предшествующую *d*-оболочку. Состояния $3d$ и $4s$ близки по энергии, и добавление электронов в $3d$-оболочку может вызвать перемену взаимного расположения этих подуровней. «Провал» электрона в атоме хрома приводит к заполнению *d*-оболочки наполовину (конфигурация $d^5$), а у меди – к ее полному укомплектованию (конфигурация $d^{10}$). Аналогичная неравномерность в застройке *d*- и *f*-оболочек наблюдается и в атомах элементов следующих периодов.

После цинка вплоть до криптона продолжается заполнение четвертого слоя ($4p$-оболочки). Таким образом, вслед за двух- и двумя восьмиэлементными периодами идет большой период, содержащий 18 элементов.

Заполнение электронных оболочек у последующих 18 элементов (Rb–Xe) аналогично заполнению электронных оболочек уже рассмотренных 18 элементов четвертого периода (K–Kr); вслед за Rb($5s$) и Sr($5s^2$) на протяжении декады Y($4d$) – Cd($4d^{10}$) с несколькими «провалами» электрона комплектуется $4d$-оболочка, затем последовательность заполнения нарушается и электроны поступают в *p*-оболочку пятого слоя, хотя свободна вся $4f$-оболочка.

Дальнейшая застройка слоев и оболочек характеризуется уже двумя особенностями в пределах одного периода: хотя после Cs($6s$) и Ba($6s^2$) расположен La($5d$), однако поступление электронов в недостроенный ранее слой, начиная с La, временно прекращается. Затем создается $4f$-оболочка, т. е. от Ce($4f^2$) до Lu($4f^{14}$) электроны поступают в недостроенный ранее более глубинный четвертый слой. После лютеция от Hf($5d^2$) до Au($5d^{10}$) заканчивается застройка $5d$-оболочки, а начиная от Hg и кончая Rn, продолжается застройка шестого электронного

слоя. Так завершается шестой период, содержащий 32 элемента.

Заполнение электронных оболочек и слоев атомов элементов седьмого периода аналогично описанному выше для шестого периода: после формирования $7s$-оболочки (элементы Fr и Ra) заполняется $6d$-оболочка – вставная декада с первым элементом Ac($6d$), которая прерывается актиноидами от Th до Lr($5f^{14}$). После формирования электронной структуры у актиноидов начинает снова заполняться $6d$-оболочка (элементы курчатовий, $Z = 104$, нильсборий Ns, $Z = 105$, и далее элементы с порядковыми номерами 106 и 107; седьмой период не завершен).

Правило, описывающее атомные структуры (в общих чертах, без учета «провалов» электронов), сформулировано ученым В. М. Клечковским (СССР): **заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n + l$; при равенстве этих сумм для двух оболочек сначала заполняется оболочка с меньшим значением $n$.**

Таким образом, основные особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов элементов в порядке расположения их в периодической системе следующие.

1. Начало периода элементов совпадает с началом образования нового электронного слоя. Каждый период завершается благородным газом. У атомов благородных газов (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов и имеет строение $ns^2np^6$.

2. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются порядком заполнения электронных оболочек. У атомов элементов главных подгрупп заполняются либо внешние $ns$-оболочки (I и II группы), эти элементы называют *s-элементами,* либо внешние $np$-оболочки (III–VIII группы), такие элементы называют *p-элементами.* У атомов элементов побочных подгрупп заполняются внутренние $(n-1)d$-оболочки (за некоторыми исключениями, связанными с «провалами» электронов). Элементы побочных подгрупп образуют вставные декады: это Sc–Zn; Y–Cd; La–Hf–Hg; начало четвертой вставной декады Ac – в незавершенном седьмом периоде. Элементы этих декад называют *d-элементами.*

3. У лантаноидов Ce–Lu и актиноидов Th–Lr происходит заполнение соответственно $4f$- и $5f$-оболочек. Поэтому эти элементы называют *f-элементами.*

Указанные способности электронного строения определяют перечисленные ниже главнейшие закономерности изменений свойств элементов в периодической системе.

1. Элементы первого периода – водород и гелий, в атомах которых заполняется первый электронный слой, по многим свойствам являются уникальными; некоторые их свойства (в частности, свойства иона $H^+$, жидкого He) не встречаются ни у одного другого элемента.



2. Элементы второго периода, в атомах которых заполняется второй электронный слой, сильно отличаются от всех других элементов. Это объясняется тем, что энергия электронов во втором слое значительно ниже энергии электронов в последующих слоях, и тем, что во втором слое не может находиться более 8 электронов.

3. Элементы вставных декад, в атомах которых заполняются внутренние $d$-оболочки, значительно меньше отличаются друг от друга (в данном периоде), чем элементы главных подгрупп, у которых застраиваются внешние электронные оболочки.

4. Различия в свойствах соединений лантаноидов, в атомах которых застраивается $4f$-оболочка, принадлежащая к третьему снаружи электронному слою, незначительны.

2. Закономерности в изменении энергий ионизации. Энергия ионизации является очень важной характеристикой атомов. От нее в значительной степени зависят характер и прочность химической связи. Энергия ионизации определяет также восстановительные свойства атомов, поскольку чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон.

Зависимость первых энергий ионизации от порядкового номера элемента показана на рис. 1.12. Выше отмечалось, что энергия ионизации является свойством, изменяющимся периодически. Подробнее обсудим эту зависимость.

Энергия ионизации приблизительно равна по значению и обратна по знаку той энергии, которой обладает наиболее слабо связанный электрон атома (или иона), находящегося в основном состоянии. Поэтому для выяснения закономерностей, характерных для энергии ионизации, необходимо рассмотреть факторы, определяющие энергию электронов в атомах. Если бы в атоме кроме рассматриваемого электрона других электронов не было, то энергия данного электрона в соответствии с уравнением (1.33) зависела бы только от заряда ядра $Z$ и главного квантового числа $n$. Чем больше $Z$ и меньше $n$, тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе и тем более прочно электрон связан с ядром. Наличие других электронов в атоме, кроме рассматриваемого, вносит значительные изменения в эту простую зависимость. Особенности влияния электронов можно объяснить, используя два понятия: *экранирование заряда ядра* и *эффект проникновения электронов к ядру.*

Эффект экранирования (см. также разд. 1.5.1) состоит в уменьшении воздействия на электрон положительного заряда ядра из-за наличия между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Этот эффект может быть количественно учтен введением постоянной экранирования. Представление об экранировании – это формальный способ учета взаимного оттал-

кивания электронов в атоме. Очевидно, что экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

Эффект проникновения электронов к ядру обусловлен тем, что согласно квантовой механике электрон с разной вероятностью может находиться в любой точке атома. Поэтому даже внешний электрон определенную долю времени находится в области, близкой к ядру, где мало проявляется экранирующее действие других электронов. Можно сказать, что внешний электрон проникает к ядру через слои внутренних электронов. Ясно, что эффект проникновения электрона увеличивает прочность связи его с ядром. При одинаковом значении $n$ в непосредственной близости к ядру сконцентрирована тем большая часть электронного облака, чем меньше $l$, поэтому наиболее проникающими являются $s$-электроны, менее – $p$-электроны и еще менее – $d$-электроны. Этим объясняется последовательность расположения энергетических уровней $s$-, $p$-, $d$- и $f$-электронов, т. е. при одинаковых значениях $n$ и $Z$ наиболее низкая энергия характерна для $s$-состояния, более высокая – для $p$-состояния, еще выше – для $d$-состояния и т. д.

Кроме двух указанных эффектов некоторое влияние на прочность связи электронов в атоме оказывает взаимное отталкивание электронов, принадлежащих к одному и тому же слою. Этот эффект иногда также называют экранированием. Такое отталкивание особенно сильно, когда два электрона с противоположными спинами находятся на одной орбитали.

Используя изложенные сведения, рассмотрим закономерности изменения первых энергий ионизации $I_1$ элементов в порядке расположения их в периодической системе.

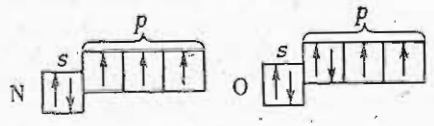
Первые энергии ионизации атомов щелочных металлов составляют (в эВ): 5,39(Li), 5,14(Na), 4,34(K), 4,18(Rb), 3,89(Cs). Энергии ионизации данных элементов имеют наиболее низкие значения. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра внутренними электронными слоями, которые предшествуют внешнему электрону. Уменьшение энергии ионизации от лития к цезию обусловлено возрастанием расстояния электрона от ядра по мере увеличения размера атомов.

Атомы элементов второго периода имеют следующие значения первой энергии ионизации (в эВ): 5,39(Li), 9,32(Be), 8,30(B), 11,26(C), 14,53(N), 13,61(O), 17,42(F), 21,56(Ne). Таким образом, при переходе от Li к Ne энергия ионизации возрастает, что объясняется увеличением заряда атомного ядра (при этом число электронных слоев остается одним и тем же). Однако, как видно из приведенных данных, $I_1$ возрастает неравномерно: у следующих за бериллием и азотом соответственно бора и кислорода наблюдается некоторое уменьшение $I_1$, что объясняется особенностями электронного строения. У бериллия,



имеющего конфигурацию $1s^2 2s^2$, внешняя $s$-оболочка полностью заполнена, поэтому у следующего за ним бора электрон поступает в $p$-оболочку. $p$-Электрон менее прочно связан с ядром, чем $s$-электрон, поэтому первая энергия ионизации у бора меньше, чем у бериллия.

Строение внешнего электронного слоя атома азота и следующего за ним кислорода в соответствии с правилом Хунда выражается схемами




Из этих схем видно, что в атоме азота на каждой $p$-орбитали имеется по одному электрону. У атома кислорода электрон поступает на $p$-орбиталь, уже занятую одним электроном. Два электрона, находящиеся на одной и той же орбитали, сильно отталкиваются, поэтому оторвать электрон от атома кислорода легче, чем от атома азота.

Аналогичная последовательность в изменении $I_1$ наблюдается для элементов всех периодов – наименьшую энергию ионизации имеет начинающий период щелочной металл, наибольшую – завершающий период благородный газ. У элементов вставных декад энергии ионизации сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому и они выше, чем для металлов главных подгрупп. Это обусловлено тем, что при одинаковом числе электронных слоев заряд ядер атомов элементов побочных подгрупп больше.

3. **Вторичная периодичность.** Неправильно было бы полагать, что свойства элементов (и их соединений) в подгруппах всегда монотонно меняются с порядковым номером. Например, из рис. 1.16, показывающего зависимость суммы первых четырех энергий ионизации для элементов IV группы от их порядкового номера, видно, что точки для атомов C, Si, Ti, Zr и Hf могут быть соединены плавной кривой, но для ряда C, Si, Ge, Sn, Pb ход кривой немонотонный (поэтому нельзя, например, найти суммарную энергию ионизации для Sn как полусумму этих величин для Ge и Pb). Аналогичный результат дает график зависимости количества выделившейся энергии при образовании оксидов типа $ЭO_2$ из простых веществ для элементов

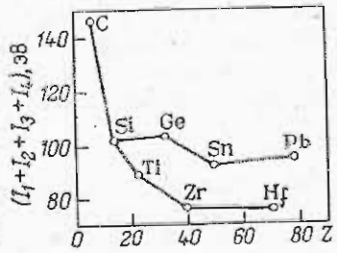



Рис. 1.16. Зависимость суммы первых четырех энергий ионизации атомов элементов IV группы от порядкового номера элемента

IV группы. Здесь также проявляется немонотонность свойств. Такая закономерность получила название *вторичной периодичности*.

Открытое химиком Е. В. Бироном (Россия) в 1915 г. явление вторичной периодичности, наблюдающееся для многих свойств, было объяснено С. А. Шукаревым (1940 г.). Это явление связано с заполнением у атомов некоторых элементов *d*- и *f*-оболочек, приводящем к упрочнению связи с ядром внешних *s*- и *p*-электронов. Это упрочнение сильнее всего сказывается на свойствах *s*-электронов, менее – *p*-электронов и еще в меньшей степени – *d*-электронов. Вторичная периодичность проявляется резче всего в свойствах соединений элементов главных подгрупп со степенью окисления элемента, равной или близкой к номеру группы.

Предсказание свойств неизученных элементов (и их соединений) по методу Д. И. Менделеева, когда интерполяция свойств осуществляется как по вертикали, так и по горизонтали в таблице элементов, уменьшает возможную погрешность, связанную с проявлением вторичной периодичности.

4. Степень окисления. Одним из основных понятий в неорганической химии является степень окисления*. Под *степенью окисления* понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Степень окисления принято указывать арабской цифрой сверху символа элемента со знаком + или – перед цифрой**, например $Cl^{+7}$. Когда есть основания считать, что в кристаллах или в растворе действительно существуют ионы, то при обозначении их заряда знак + или – ставят после цифры (заряды 1+ 1– обозначают просто знаками + или –), например $Ba^{2+}$, $Na^{+}$.

Для нахождения степеней окисления руководствуются следующими правилами: 1) степень окисления атомов в простых веществах равна нулю; 2) в молекулах алгебраическая сумма степеней окисления атомов с учетом их числа равна нулю, для ионов эта сумма равна заряду иона; 3) степень окисления щелочных металлов всегда равна –1; 4) водород во всех соединениях, кроме гидридов (солеподобных соединений активных металлов NaH, $CaH_2$ и др.), имеет степень окисления +1, в гидридах степень окисления водорода равна –1; 5) степень окисления кислорода равна –2. Исключение составляют пероксиды – соединения, содержащие группу –O–O–, где степень окисления кислорода –1, и некоторые другие вещества (надпероксиды, озониды, фториды кислорода); 6) фтор в соединениях всегда имеет степень окисления –1.

* Синонимы: «состояние окисления», «окислительное число».

** Степень окисления обозначают также римскими цифрами (знак + обычно не указывают), например, $Mo^{VI}$.



С помощью этих правил легко определить степень окисления элементов в различных соединениях. Например, в соединениях $Na_2^{+}S^{+4}O_3^{2-}$ и $Na_2^{+}S^{+6}O_4^{2-}$ степени окисления серы равны соответственно +4 и +6; марганец в $KMn^{+7}O_4$ имеет степень окисления +7.

Следует подчеркнуть, что понятие «степень окисления» является формальным и обычно не дает представления об истинном заряде рассматриваемого атома в соединении. Во многих случаях степень окисления не равна также валентности данного элемента. Например, для углерода в метане $CH_4$, метаноле $CH_3OH$, формальдегиде $CH_2O$, муравьиной кислоте HCOOH и диоксиде углерода $CO_2$ степени окисления углерода составляют соответственно –4, –2, 0, +2 и +4, в то время как валентность углерода (число связей атома) во всех этих соединениях равна четырем.

Вместе с тем понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и при составлении химических уравнений. Так, степени окисления фосфора в соединениях $H^{+}P^{+5}O_3$, $H_3P^{+5}O_4$ и $H_4P_2^{+5}O_7$ одинаковы, значит эти соединения сходны по строению и должны сильно отличаться по свойствам от соединения $H_3P^{+3}O_3$, в котором степень окисления фосфора другая. Особенно широко используется понятие «степень окисления» при подборе стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в периодической системе. Высшая степень окисления элементов в группе обычно равна номеру группы, таким образом, в периодах высшая степень окисления растет. В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно становятся более устойчивыми низкие степени окисления, в побочных подгруппах, наоборот, устойчивы более высокие степени окисления.

5. Атомные и ионные радиусы. Межатомные расстояния. Радиусы атомов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межъядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

При рассмотрении строения простых веществ, а также органических соединений обычно используют *атомные радиусы* $r_a$, при изучении строения неорганических соединений – *ионные радиусы* $r_i$.

Атомные радиусы подразделяют на радиусы атомов металлов, ковалентные радиусы и межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) радиусы, к которым относятся и радиусы атомов благородных газов.

*Таблица 1.3. Атомные радиусы металлов*

| Металл | $r_a$, пм | Металл | $r_a$, пм | Металл | $r_a$, пм | Металл | $r_a$, пм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | 155 | Cu | 128 | Cs | 268 | Pr | 182 |
| Be | 113 | Zn | 139 | Ba | 221 | Eu | 202 |
| Na | 189 | Rb | 248 | La | 187 | Gd | 179 |
| Mg | 160 | Sr | 215 | Hf | 159 | Tb | 177 |
| Al | 143 | Y | 181 | Ta | 146 | Dy | 177 |
| K | 236 | Zr | 160 | W | 140 | Ho | 176 |
| Ca | 197 | Nb | 145 | Re | 137 | Er | 175 |
| Sc | 164 | Mo | 139 | Os | 135 | Tm | 174 |
| Ti | 146 | Tc | 136 | Ir | 135 | Yb | 193 |
| V | 134 | Ru | 134 | Pt | 138 | Lu | 174 |
| Cr | 127 | Rh | 134 | Au | 144 | Th | 180 |
| Mn | 130 | Pd | 137 | Hg | 160 | Pa | 162 |
| Fe | 126 | Ag | 144 | Tl | 171 | U | 153 |
| Co | 125 | Cd | 156 | Pb | 175 | Np | 150 |
| Ni | 124 | In | 166 | Ce | 183 | | |

В настоящее время структура большинства металлов хорошо известна. *Атомный радиус металла* считают равным половине расстояния между центрами любых двух смежных атомов в решетке металла. Значения атомных радиусов металлов приведены в табл. 1.3. В пределах периода элементов атомные радиусы металлов уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев в атомах металлов возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение ядром электронов. Так, для элементов третьего периода Na, Mg и Al радиусы $r_a$ соответственно равны 189, 160, 143 пм. В меньшей степени снижается $r_a$ элементов вставных декад, особенно в триадах элементов, входящих в VIII группу. Так, если $r_a$(Sc) = 164 пм, то $r_a$ для Fe, Co, Ni соответственно равны 126, 125, 124 пм. Еще в меньшей степени снижается $r_a$ в рядах лантаноидов и актиноидов. Так, при переходе от Ce (183 пм) к Lu (174 пм) $r_a$ снижается всего на 9 пм.

В пределах главных подгрупп радиусы атомов увеличиваются при переходе от элементов сверху вниз, так как возрастает число электронных слоев. В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму $r_a$ возрастает, а при переходе от второго к третьему возможно даже некоторое уменьшение атомного радиуса. Так, в подгруппе титана радиусы атомов Ti, Zr, Hf соответственно равны 146, 160, 159 пм. Это явление называется *лантаноидным сжатием* (см. ниже).

*Ковалентные радиусы* (радиусы атомов неметаллов) вычисляются также как половина межатомного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. В табл. 1.4 приведены значения ковалентных радиусов неметаллов $r_K$. Аналогично металлам в группах неметаллы с большим порядковым номером имеют больший атомный радиус, что обусловлено увеличением числа электронных слоев. Зависимость радиусов атомов



*Таблица 1.4. Ковалентные радиусы неметаллов*

| Элемент | $r_K$, пм | Элемент | $r_K$, пм | Элемент | $r_K$, пм | Элемент | $r_K$, пм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 37 | O | 60 | S | 102 | Se | 116 |
| B | 80 | F | 71 | Cl | 99 | Br | 114 |
| C | 77 | Si | 118 | Ge | 115 | Te | 135 |
| N | 55 | P | 95 | As | 125 | I | 133 |

неметаллов в периодах от порядкового номера более сложная. Так, для элементов во втором периоде $r_K$ сначала снижается, а затем возрастает; такая закономерность объясняется особенностями химической связи (см. разд. 2.5).

*Радиусы атомов благородных газов* He, Ne, Ar, Kr и Xe равны соответственно 122, 160, 191, 201 и 220 пм. Приведенные значения получены из межатомных расстояний в кристаллах данных веществ, которые существуют при низких температурах. Для атомов этих элементов также наблюдается рост $r_a$ с увеличением порядкового номера. Радиусы атомов благородных газов значительно больше радиусов атомов неметаллов соответствующих периодов, поскольку в кристаллах благородных газов межатомное взаимодействие очень слабое (силы Ван-дер-Ваальса), а для молекул других неметаллов характерна прочная ковалентная связь. Можно считать, что атомные радиусы благородных газов – это радиусы валентно не связанных атомов, т. е. *ван-дер-ваальсовы радиусы* (которые находят из межатомных расстояний в молекулярных кристаллах).

Важное значение для химика-неорганика имеют радиусы ионов (*ионные радиусы*). Если кристалл состоит из ионов, например $Na^+Cl^-$, $Ca^{2+}F_2^-$, то межионное (межъядерное) расстояние можно рассматривать как сумму ионных радиусов $r_i$. Предложены различные способы разделения межионных расстояний на слагаемые, отвечающие отдельным ионам. Соответственно известен ряд шкал ионных радиусов (Гольдшмидта, Полинга и др). Наиболее распространена в настоящее время шкала так называемых «физических» радиусов ионов, предложенная физиками Шенноном и Прюиттом в 1969 г. В этой системе радиусов границей между ионами считается точка минимума электронной плотности на линии, соединяющей центры ионов. Такую систему радиусов удалось разработать благодаря появлению метода точного определения электронной плотности в кристаллах по рассеянию кристаллами рентгеновского излучения. Ионные радиусы по шкале Шеннона и Прюитта представлены в табл. 1.5 (указаны значения радиуса иона в кристаллической решетке при окружении его шестью ближайшими соседями).

На рис. 1.17 показаны относительные размеры отдельных ионов. Нужно отметить, что предположение о неизменности радиуса одного и того же иона в разных соединениях является приближенным.

*Таблица 1.5. Радиусы ионов*

| Ион | $r_i$, пм | Ион | $r_i$, пм | Ион | $r_i$, пм | Ион | $r_i$, пм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 90 | $Mn^{7+}$ | 60 | $Cd^{2+}$ | 109 | $Lu^{3+}$ | 100 |
| $Be^{2+}$ | 59 | $Fe^{2+}$ | 92 | $In^{3+}$ | 94 | $Hf^{4+}$ | 85 |
| $B^{3+}$ | 41 | $Fe^{3+}$ | 79 | $Sn^{2+}$ | 122 | $Ta^{5+}$ | 78 |
| $C^{4+}$ | 30 | $Co^{2+}$ | 89 | $Sn^{4+}$ | 83 | $W^{6+}$ | 74 |
| $N^{3+}$ | 30 | $Co^{3+}$ | 69 | $Sb^{3+}$ | 90 | $Re^{7+}$ | 67 |
| $N^{5+}$ | 27 | $Ni^{2+}$ | 83 | $Sb^{5+}$ | 74 | $Os^{6+}$ | 69 |
| $O^{2-}$ | 126 | $Cu^{+}$ | 91 | $Te^{2-}$ | 207 | $Ir^{3+}$ | 82 |
| $F^-$ | 119 | $Cu^{2+}$ | 87 | $Te^{4+}$ | 111 | $Pt^{2+}$ | 94 |
| $Na^+$ | 116 | $Zn^{2+}$ | 88 | $Te^{6+}$ | 70 | $Pt^{4+}$ | 77 |
| $Mg^{2+}$ | 86 | $Ga^{3+}$ | 76 | $I^-$ | 206 | $Au^{3+}$ | 99 |
| $Al^{3+}$ | 67 | $Ge^{2+}$ | 87 | $I^{5+}$ | 109 | $Hg^{2+}$ | 116 |
| $Si^{4+}$ | 54 | $As^{3+}$ | 72 | $I^{7+}$ | 67 | $Tl^{+}$ | 164 |
| $P^{3+}$ | 58 | $As^{5+}$ | 60 | $Cs^+$ | 181 | $Tl^{3+}$ | 103 |
| $P^{5+}$ | 52 | $Se^{2-}$ | 184 | $Ba^{2+}$ | 149 | $Pb^{2+}$ | 133 |
| $S^{2-}$ | 170 | $Se^{4+}$ | 64 | $La^{3+}$ | 117 | $Pb^{4+}$ | 92 |
| $S^{4+}$ | 51 | $Se^{6+}$ | 56 | $Ce^{3+}$ | 115 | $Bi^{3+}$ | 117 |
| $S^{6+}$ | 43 | $Br^-$ | 182 | $Ce^{4+}$ | 101 | $Bi^{5+}$ | 90 |
| $Cl^-$ | 167 | $Br^{5+}$ | 85 | $Pr^{3+}$ | 113 | $Po^{6+}$ | 81 |
| $Cl^{5+}$ | 88 | $Rb^+$ | 166 | $Nd^{3+}$ | 112 | $At^{7+}$ | 76 |
| $Cl^{7+}$ | 41 | $Sr^{2+}$ | 132 | $Pm^{3+}$ | 111 | $Fr^+$ | 194 |
| $K^+$ | 152 | $Y^{3+}$ | 104 | $Sm^{3+}$ | 110 | $Ra^{2+}$ | 155 |
| $Ca^{2+}$ | 114 | $Zr^{4+}$ | 86 | $Eu^{3+}$ | 109 | $Ac^{3+}$ | 126 |
| $Sc^{3+}$ | 89 | $Nb^{5+}$ | 78 | $Gd^{3+}$ | 108 | $Th^{4+}$ | 108 |
| $Ti^{4+}$ | 75 | $Mo^{6+}$ | 73 | $Tb^{3+}$ | 106 | $Pa^{4+}$ | 104 |
| $V^{5+}$ | 68 | $Tc^{7+}$ | 70 | $Dy^{3+}$ | 105 | $U^{6+}$ | 87 |
| $Cr^{3+}$ | 76 | $Ru^{4+}$ | 76 | $Ho^{3+}$ | 104 | $Np^{4+}$ | 101 |
| $Cr^{6+}$ | 58 | $Rh^{3+}$ | 81 | $Er^{3+}$ | 103 | $Pu^{4+}$ | 100 |
| $Mn^{2+}$ | 81 | $Pd^{2+}$ | 100 | $Tm^{3+}$ | 102 | $Am^{3+}$ | 112 |
| $Mn^{4+}$ | 67 | $Ag^+$ | 129 | | | | |

Сравнение атомных радиусов с ионными показывает, что радиус катиона металла меньше атомного радиуса этого металла, например $r_a(Mn) = 130$ пм, а $r_i(Mn^{2+}) = 81$ пм. Различие между $r_i$ и $r_a$ для одного элемента тем значительнее, чем больше заряд иона. Это объясняется тем, что превращение атомов в катионы вызывает стягивание электронных оболочек, причем уменьшение радиуса тем значительнее, чем больше электронов теряет атом.

Рассмотрение данных табл. 1.5 и рис. 1.17 позволяет выявить следующие закономерности для радиусов одноатомных ионов.

1. У ионов одинакового заряда со сходным электронным строением радиус тем больше, чем больше электронных слоев имеет ион.

2. Радиус ионов, содержащих одинаковое число электронов (*изоэлектронных ионов*), уменьшается с ростом заряда иона. Так, в ряду $S^{2-}$, $Cl^-$, $K^+$, $Ca^{2+}$ радиусы равны соответственно 170, 167, 152, 114 пм. Особенно сильно этот эффект проявляется у положительных ионов, что обусловлено в основном



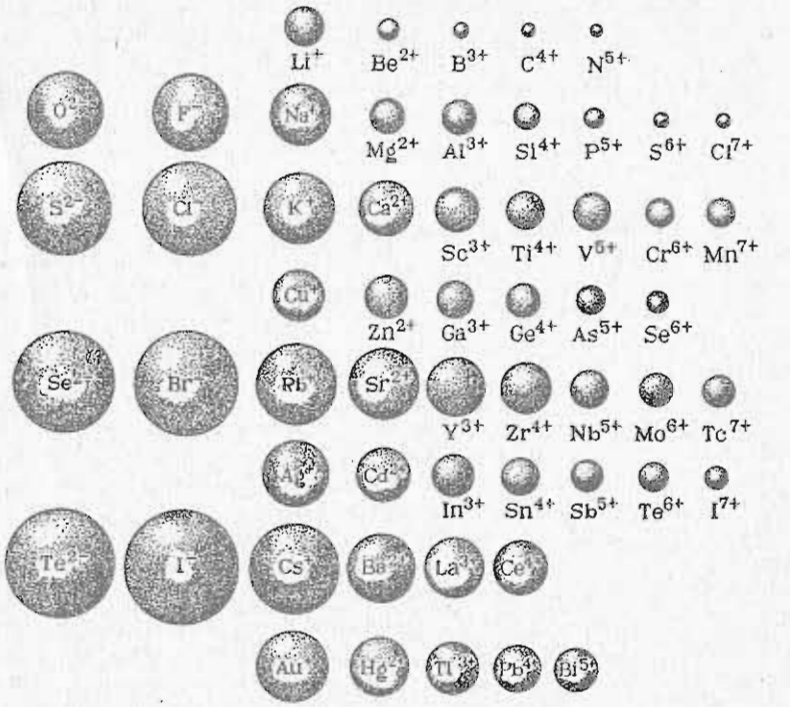



Рис. 1.17. Сравнительные размеры ионов

двумя причинами: во-первых, при увеличении заряда иона электроны сильнее притягиваются к центру иона, во-вторых, ионы большего заряда сильнее взаимодействуют с ионами противоположно заряженными, что ведет к уменьшению межионных расстояний и, следовательно, радиусов ионов. У отрицательных ионов при увеличении заряда электроны, наоборот, сильнее отталкиваются от иона, однако влияние второго фактора остается тем же самым, и оно, как правило, меньше эффекта отталкивания электронов от иона.

3. У ионов, имеющих электронную конфигурацию атомов благородных газов (*s*- и *p*-оболочки), радиусы больше, чем у ионов, имеющих во внешнем слое *d*-электроны. Например, радиус иона $K^+$ составляет 152 пм, а радиус иона $Cu^+$ равен 91 пм. Это связано с тем, что при переходе от *s*- и *p*-элементов к *d*-элементам в периодах заряд атомного ядра растет; так, $Z_K = 19$, а $Z_{Cu} = 29$. У ионов *d*-элементов с одинаковым зарядом в пределах одного периода радиусы также уменьшаются с ростом заряда ядра; так, $r_i(Fe^{2+}) = 92$ пм, а $r_i(Ni^{2+}) = 83$ пм. Эффект уменьшения радиусов ионов *d*-элементов называется *d-сжатием.*

4. Аналогично уменьшаются с ростом порядкового номера элементов радиусы ионов, образуемых лантаноидами (радиус иона $Ce^{3+}$ равен 115 пм, а $Lu^{3+}$ – 100 пм). Эта закономерность называется *лантаноидным сжатием*. В ионах лантаноидов число электронных слоев одинаково. С увеличением заряда ядра притяжение электронов к ядру усиливается, вследствие чего уменьшается радиус ионов.

Рис. 1.17 иллюстрирует также периодичность изменения радиусов ионов. Следовательно, и для $r_i$ характерна зависимость, подобная показанной на рис. 1.11. Закономерность изменения $r_i$ можно описать количественно, воспользовавшись методом сравнительного расчета. Это иллюстрируется на двух примерах, представленных на рис. 1.18. На основании данных, приведенных на рис. 1.18*б*, можно оценить неизвестное из эксперимента значение $r_i(At^-)$.

Как уже было сказано, понятие об ионных радиусах во многих случаях условно: постоянство радиуса одного и того же иона в различных соединениях соблюдается лишь приближенно. Обычно указываемый заряд иона следует понимать буквально только для одно- и двухзарядных ионов в соединениях, где велика доля ионной связи. Ионы с большим зарядом практически не встречаются в кристаллах (гидратированные одноатомные ионы с зарядами 2+, 2– и 3+, иногда и 4+ существуют в водных растворах). В соединениях, содержащих элементы в степени окисления выше +2, связь, как правило, не бывает ионной, поэтому понятие о радиусе иона в этих случаях является таким же формальным, как понятие о степени окисления. Однако изменение радиусов ионов характеризует изменение межатомного расстояния, а это позволяет понять многие свойства веществ, содержащих элементы в данных степенях окисления.

**6. Координационное число.** Каждый атом или ион в кристаллическом веществе всегда окружен другими частицами (атомами,

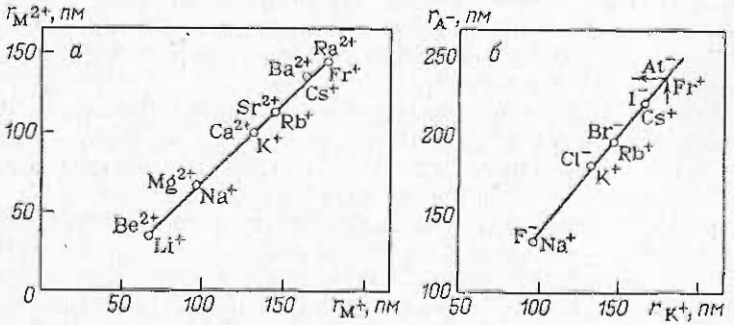



Рис. 1.18. Сопоставление радиусов ионов металлов IA и IIA подгрупп (*а*) и изоэлектронных ионов щелочных металлов и галогенов (*б*)



ионами или молекулами). В многоатомных ионах кислородсодержащих кислот, например в анионах $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$, вокруг атома неметалла P, S, Cl находятся атомы кислорода. Исследования показывают, что число соседних частиц, окружающих атом или ион, как правило, определенное и зависит как от природы рассматриваемого атома (иона), так и от его окружения. Число частиц, непосредственно окружающих рассматриваемый ион (или атом), называется *координационным числом* (используемое сокращенное обозначение к. ч.). Так, в ионах $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$ к. ч. атомов фосфора, серы и хлора равно четырем, в ионах $(SO_3)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^-$ к. ч. серы, углерода и азота равно трем.

Понятие о координационном числе применяют при рассмотрении окружения атомов не только в кристаллах, но и в свободных молекулах (в газах) и в многоатомных ионах, существующих в растворах. Для большинства металлов к. ч. равно 12, что соответствует наиболее плотной упаковке частиц в кристаллической решетке.

В соединениях часто к. ч. равно 3, 4 и 6. Например, в кристалле хлорида натрия, в котором попеременно расположены ионы $Na^+$ и $Cl^-$, для обоих ионов к. ч. одинаково и равно шести. Для ионов, имеющих аналогичное электронное строение, как правило, к. ч. возрастает с увеличением размера иона. Это можно показать на примере анионов кислородсодержащих кислот элементов подгруппы IVA. В соответствии с увеличением размера центрального атома элемента Э в ионах $(CO_3)^{2-}$, $(SiO_4)^{4-}$ и $[Sn(OH)_6]^{2-}$ к. ч. Э равно соответственно 3, 4 и 6.

В то время как свойства элементов в пределах одного периода изменяются очень сильно, к. ч. их почти постоянно. Так, в кислородсодержащих кислотах элементов второго периода $H_3BO_3$, $H_2CO_3$, $HNO_3$ к. ч. элемента равно 3; для элементов третьего периода в аналогичных соединениях $H_4SiO_4$, $H_3PO_4$, $H_2SO_4$, $HClO_4$ к. ч. равно 4. Более высокие к. ч. характерны для элементов в следующих периодах. Как правило, к. ч. элемента в родственных соединениях определяется в основном номером периода и обычно не зависит от номера группы. К. ч. одного элемента может изменяться в зависимости от того, какие атомы соединены с рассматриваемым элементом, например, если в $H_3PO_4$ к. ч. фосфора равно 4, то в $HPF_6$ фосфор имеет к. ч. 6.

Радиусы атомов и ионов зависят от координационного числа. Значение радиуса $r_a$ или $r_i$ при другом к. ч. можно найти умножением $r$ при данном к. ч. на определенный коэффициент. Так, для определения радиусов атома с к. ч. 8, 6 и 4 нужно умножить $r_a$, отвечающий к. ч. = 12, соответственно на 0,97, 0,96 и 0,88. Для ионов при переходе от к. ч. 6 к 12, 8 и 4 значение $r_i$ нужно умножить соответственно на 1,12, 1,03 и 0,94.

# ГЛАВА 2

# СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

## 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

**1. Молекулы, ионы, свободные радикалы.** Атомы элементов могут образовать три вида частиц, участвующих в химических процессах – молекулы, ионы и свободные радикалы.

*Молекулой* называется наименьшая нейтральная частица вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Различают одноатомные и многоатомные молекулы (двух-, трехатомные и т. д.). В обычных условиях из одноатомных молекул состоят благородные газы; молекулы высокомолекулярных соединений, напротив, содержат много тысяч атомов.

*Ион* – заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком электронов (анионы) или недостатком их (катионы). В веществе положительные ионы всегда существуют вместе с отрицательными. Так как электростатические силы, действующие между ионами, велики, то невозможно создать в веществе сколько-нибудь значительный избыток ионов одного знака.

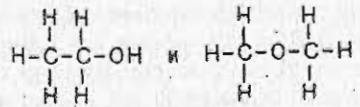
*Свободным радикалом* называется частица, обладающая ненасыщенными валентностями, т. е. частица с неспаренными электронами (в разд. 2.5 дано более подробное определение этого понятия на основе электронных представлений). Такими частицами являются, например $\cdot CH_3$ и $\cdot NH_2$. В обычных условиях свободные радикалы, как правило, не могут существовать длительное время, поскольку чрезвычайно реакционноспособны и легко реагируют, образуя инертные частицы. Так, два метильных радикала $\cdot CH_3$ соединяются в молекулу $C_2H_6$ (этан). Протекание многих реакций невозможно без участия свободных радикалов. При очень высоких температурах (например, в атмосфере Солнца) единственными двухатомными частицами, которые могут существовать, являются свободные радикалы ($\cdot CN$, $\cdot OH$, $\cdot CH$ и некоторые другие). Много свободных радикалов присутствует в пламени.

Известны свободные радикалы более сложного строения, которые сравнительно стабильны и могут существовать при обычных условиях, например радикал трифенилметил $(C_6H_5)_3C\cdot$ (с его открытия началось изучение свободных радикалов). Одной из причин стабильности трифенилметила являются пространственные факторы – большие размеры фенильных групп препятствуют соединению радикалов в молекулу гексафенилэтана; о других причинах см. разд. 2.5.



**2. Теория химического строения А. М. Бутлерова.** В 1861 г. русский химик А. М. Бутлеров выдвинул теорию, сущность которой можно сформулировать следующим образом: а) атомы в молекуле соединяются друг с другом в определенном порядке; б) соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью; согласно теории А. М. Бутлерова, валентность атома определяется числом образуемых им химических связей. Этим определением пользуются и сейчас; в) свойства вещества зависят не только от природы составляющих их атомов и их числа, но и от их взаимного расположения, т. е. от химического строения молекул.

Эта теория объяснила многообразие органических веществ. А. М. Бутлеров показал, что внутренняя структура молекул познаваема, доступна для сознательного воспроизведения. Изучая химические превращения, на основе теории А. М. Бутлерова можно установить строение молекул; эта теория указала химические методы исследования строения вещества. Например, для молекулы этилового спирта $C_2H_6O$ с учетом валентности элементов можно предположить два варианта структуры:



При действии на спирт металлического натрия происходит замещение только одного атома водорода:

$$2C_2H_6O + 2Na = 2C_2H_5NaO + H_2$$

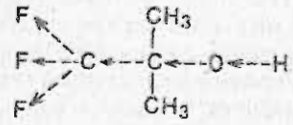
Это указывает на то, что в молекуле этилового спирта один атом водорода отличается от всех других. Отсюда следует вывод, что молекула этого соединения имеет первую из приведенных структур.

Последующие исследования структуры молекул, проведенные с помощью разработанных в XX в. физических методов (некоторые из них рассмотрены ниже), блестяще подтвердили последовательность расположения атомов в молекулах, найденную с помощью теории А. М. Бутлерова. Таким образом, теория А. М. Бутлерова заложила основы современного учения о строении вещества.

В настоящее время наряду с химическими методами широко применяются физические методы изучения строения веществ. С помощью прибора для рентгеноструктурного анализа, соединенного с ЭВМ, можно установить за несколько часов строение такого сложного вещества, как хинин, над определением структурной формулы которого более 60 лет работали химики в разных странах.

Теория химического строения позволила выявить взаимное

влияние атомов в молекулах. Оказалось, что в молекуле взаимодействуют не только непосредственно связанные атомы, но и проявляется взаимное влияние всех атомов. Разумеется, эффект взаимного влияния непосредственно не связанных атомов в молекуле – *индукционный эффект* – сравнительно невелик. Однако в ряде случаев он значителен. Так, если в третичном бутиловом спирте $H_3C–C(CH_3)_2–OH$ заменить все атомы водорода одной из метильных групп $CH_3$ на фтор, то спирт приобретает свойства кислоты. Это объясняется тем, что фтор, обладающий большим сродством к электрону, сильно притягивает к себе электроны и его введение в молекулу вызывает смещение электронов вдоль цепи атомов:



Это смещение затухает по мере удаления от атома, вызвавшего индукционный эффект.

Наконец, теория А. М. Бутлерова объяснила явление изомерии, открытое в 1823 г. Либихом и Велером (Германия) и сыгравшее в свою очередь важную роль в становлении теории химического строения. *Изомерия* заключается в существовании соединений, имеющих одинаковый состав, но различное строение молекул и отсюда различные свойства.

Известно два типа изомерии – структурная и пространственная.

**3. Структурная изомерия.** Структурная изомерия обусловлена различной последовательностью связывания атомов в молекуле. Примером структурных изомеров могут служить нормальный пропиловый и изопропиловый спирты:

$$CH_3–CH_2–CH_2–OH \text{ и } CH_3–CH(OH)–CH_3$$

Структурная изомерия характерна для органических соединений. Так, подсчитано, что углеводород $C_{20}H_{42}$ имеет 366 319 изомеров. Встречаются структурные изомеры и среди неорганических веществ, например

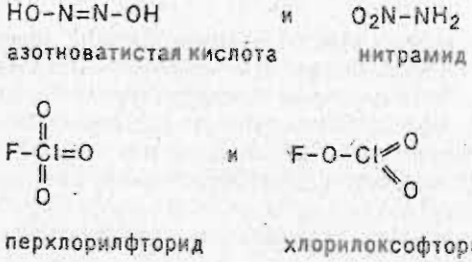
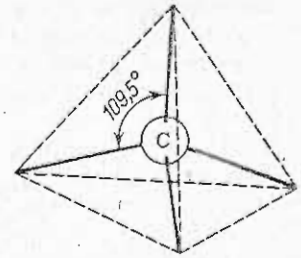





Рис. 1.19. Расположение валентностей атома углерода в пространстве




Изучение изомерии наглядно показало правильность теории А. М. Бутлерова. Отсутствие или наличие изомеров у данного соединения, их число, указываемое теорией, всегда соответствуют экспериментальным данным.

**4. Пространственная изомерия.** Этот вид изомерии обусловлен различным пространственным расположением атомов при одной и той же последовательности их связывания. В 1874 г. к теории А. М. Бутлерова было сделано существенное дополнение. Голландский ученый Вант-Гофф и независимо от него французский исследователь Ле Бель высказали предположение, что четыре валентности атома углерода определенным образом расположены в пространстве, а именно, они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 1.19). В этом случае углы между всеми связями равны и составляют 109,5°. Так возникло представление о пространственном строении молекул, которое развилось затем в раздел химии, называемый *стереохимией*.

Соединения, имеющие одинаковый состав, но различающиеся по расположению атомов в пространстве, называются *стереоизомерами*.

Пространственная изомерия подразделяется на оптическую и геометрическую. Объяснение явлению оптической изомерии дал голландский физикохимик Вант-Гофф, который исходил из стереохимических представлений.

Рассмотрим атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, которые обозначим буквами A, B, D и E (рис. 1.20). Такой атом называется *асимметрическим*. Как видно из рис. 1.20, возможны две пространственные структуры – *а* и *б*, при этом структура *а* является зеркальным изображением структуры *б*; такие структуры называют *оптическими изомерами*. Поскольку все расстояния между атомами, равно как и углы между связями в обеих структурах одинаковы, то химические свойства таких изомеров должны быть тождественными. Однако физические свойства оптических изомеров различны, что позволяет разделять их смеси с помощью физических методов.

Факт существования одного и того же соединения в нескольких формах, неразличимых по химическим свойствам, был известен задолго до появления работ Вант-Гоффа и Ле Беля. Данное явление было открыто в 1848 г. Пастером (Франция). Исследуя винную кислоту, он обнаружил, что это соединение существует в двух формах, которые тождественны по химическим свойствам, но различаются по асимметрии кристаллов; кристалл одной формы является

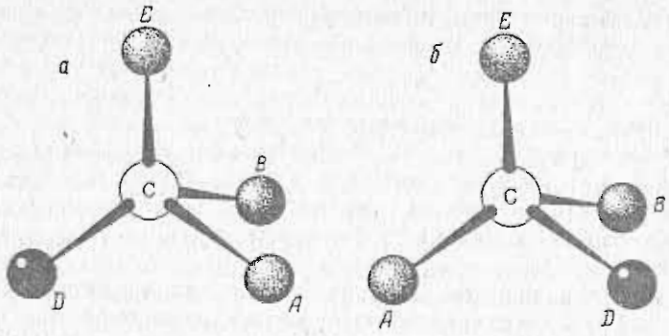
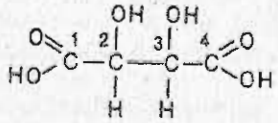



Рис. 1.20. Структура оптических изомеров.
Фигура *б* соответствует зеркальному изображению фигуры *а*

как бы зеркальным изображением кристалла другой формы. В молекуле винной кислоты

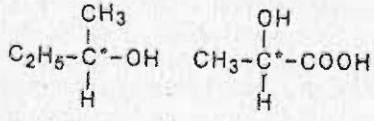


атом углерода, отмеченный цифрой 2, является асимметрическим, он связан с четырьмя различными группами –H, –OH, –COOH и CH(OH)–COOH, поэтому данное соединение должно иметь два оптических изомера*.

Нужно отметить, что оптических изомеров не было бы, если бы четыре связи атома углерода находились в одной плоскости. В этом случае в структурах



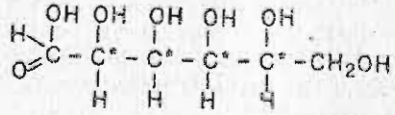
расстояния между атомами, например между атомами D и A, были бы различными и данные изомеры отличались бы по химическим свойствам (наблюдался бы другой вид изомерии – *цис-транс*-изомерия, о которой будет сказано ниже). Оптическая изомерия свойственна всем соединениям, содержащим асимметрические углеродные атомы. Ниже дано несколько примеров подобных веществ (асимметрический атом обозначен звездочкой):



изобутиловый спирт



молочная кислота



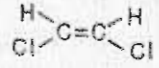
гексоза

* Асимметрическим является также атом углерода 3. Однако ввиду одинакового окружения атомов 2 и 3 изомеры, обусловленные асимметрией атома 3, те же самые, что и изомеры, обусловленные асимметрией атома 2.



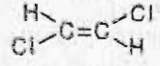
С появлением в молекуле каждого следующего асимметрического атома число изомеров возрастает вдвое; при наличии *n* таких атомов оно равно $2^n$. Так, для гексозы возможны 16 изомеров; четыре из них встречаются в природе, остальные получены искусственным путем.

Другой вид пространственной изомерии – геометрическая, или *цис-транс*-изомерия часто связана с наличием двойной связи C=C (или малых циклов). Геометрические изомеры, соответствующие одному и тому же химическому составу, различаются положением заместителей относительно двойной связи: в *цис*-изомере два одинаковых заместителя расположены по одну сторону от плоскости двойной связи («цис» означает «рядом»), в *транс*-изомере эти заместители находятся на разных сторонах от плоскости двойной связи («транс» означает «через»). Например, 1,2-дихлорэтилен имеет такие изомеры:



*цис*-1,2-дихлорэтилен

и



*транс*-1,2-дихлорэтилен

Двойная связь в молекулах этих изомеров препятствует вращению групп CHCl, поэтому данные изомеры не могут переходить друг в друга. У аналогичных соединений с одинарной связью C–C *цис-транс*-изомерия отсутствует, так как возможен поворот групп вокруг одинарной связи.

Геометрические изомеры в отличие от оптических изомеров обладают неодинаковыми физическими и химическими свойствами. Так, температуры плавления *цис-* и *транс*-дихлорэтиленов отличаются более, чем на 30 °C.

Таким образом, при некоторых особенностях строения молекул оказывается недостаточной информация о последовательности связи атомов – надо знать и их пространственное расположение, т. е. *конфигурацию* молекул.

Пространственная изомерия, как и структурная, известна и для неорганических веществ, в частности, она характерна для многих комплексных соединений (см. разд. 2.7).

## 2.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

*Химическая связь* – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, характеризуемый определенной энергией, обусловливающих существование двух- и многоатомных соединений. К основным характеристикам химической связи, дающим информацию о геометрическом строении (структуре) молекулы и ее прочности, относятся длина связи, валентный угол и энергия связи.

1. Длина связей и валентные углы. Длиной связи называют

расстояние между центрами атомов, образующих данную связь (межъядерное расстояние). Для приближенного вычисления длины связи $d$ в молекуле AB предполагают, что каждый атом вносит постоянный вклад в межъядерное расстояние:

$$d_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B})/2. \qquad (1.39)$$

Экспериментальные методы (о которых сказано ниже) позволяют найти точные значения длин связей. Как правило, длины связей составляют порядка 100 пм: $H_2$ – 74, $N_2$ – 110, $O_2$ – 121 пм.

В ряду родственных соединений наблюдается закономерное изменение длин связей, что связано с закономерным изменением атомных (ионных) радиусов элементов в порядке их расположения в периодической системе. Так, в ряду галогеноводородов длины связи H–Г имеют следующие значения (в пм):

H–F – 100; H–Cl – 127; H–Br – 141; H–I – 162.

Если заменить в этом ряду водород на другой элемент, например на углерод, то характер изменения связей C–Г в соответствующем ряду сохранится. Параллелизм изменений $d$ в двухатомных молекулах позволяет для их количественной оценки воспользоваться методами сравнительного расчета (см. разд. 1.5).

При неизменном валентном состоянии элемента межъядерное расстояние для данного типа связи практически постоянно в различных соединениях этого элемента. Так, во всех алифатических соединениях $d$(C–C) лежит в пределах от 154 до 158 пм, в ароматических соединениях – от 139 до 142 пм. При переходе от одинарной связи к кратной межъядерные расстояния сокращаются, что обусловлено упрочнением связи. Если $d$(C–C) ≈ ≈ 154 пм, то $d$(C=C) ≈ 134 пм, а $d$(C≡C) ≈ 120 пм.

Другой характеристикой химической связи, отражающей геометрическое строение молекулы, является валентный угол. *Валентный угол* – это угол, образованный линиями, соединяющими центры атомов в направлении действия между ними химической связи.

Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи. Подобно межъядерным расстояниям валентные углы определяют с высокой точностью.

Как уже указывалось, четыре валентности атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Такое расположение характерно для многих других молекул и ионов, в которых центральный атом имеет четыре ближайших соседа ($SnCl_4$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ и др.). Однако не всегда координационному числу 4 отвечает тетраэдрическое расположение связей. Например, ион $[PdCl_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную конфигурацию. Возможны также различные значения валентных углов при окружении центрального атома 3, 5, 6 и большим числом соседей. Валентные углы несут важную информацию о природе химической связи, некоторые закономерности в их изменении будут рассмотрены в дальнейшем.



2. Энергия связи. Мерой прочности химической связи является *энергия связи* – количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв. Энергия разрыва связи всегда положительна, энергия образования связи по абсолютной величине та же, но имеет отрицательный знак.

Для двухатомных молекул энергия связи равна энергии диссоциации молекулы. Для многоатомных молекул, например молекул $AB_n$ с одним типом связи, средняя энергия связи равна $1/n$ части энергии распада молекулы на атомы (энергии атомизации). При расчетах энергии связи подразумевается, что исходная молекула и продукты ее распада находятся в невозбужденном состоянии при абсолютном нуле и обладают свойствами идеального газа, т. е. рассматривается стандартная энергия диссоциации молекул. Так, энергия, поглощаемая в процессе

$$CH_4 \longrightarrow C + 4H$$

равна 1649 кДж/моль. В молекуле метана имеются четыре равноценные связи C–H, поэтому средняя энергия такой связи $E_{C-H} = 1649/4 = 412$ кДж/моль. Энергия химических связей имеет значение порядка 400 кДж/моль.

Следует отметить, что энергия последовательного отрыва отдельных атомов B от молекулы $AB_n$ не совпадает с энергией связи. При отрыве атомов происходит изменение ядерной и электронной конфигурации системы и, как следствие, изменение энергии взаимодействия атомов, входящих в молекулу. Так, если в молекуле метана $CH_4$ углы H–C–H равны 109,5°, то в радикале $CH_3$ они составляют примерно 120° – пирамидальная группа $CH_3$ в метане превращается в почти плоский метильный радикал. Поэтому значения энергии отрыва каждого последующего атома B от молекулы $AB_n$ неодинаковы. Если разрыв одной связи вызывает некоторое ослабление другой связи, то энергия последовательного отрыва атомов уменьшается. Так, на отрыв первого атома водорода в молекуле $H_2O$ требуется 494 кДж/моль, второго – 427 кДж/моль (второе значение характеризует прочность радикала OH). Если же разрыв одной связи сопряжен с упрочнением другой, то закономерность будет обратной. Так, на последовательный отрыв трех атомов хлора от молекулы хлорида алюминия $AlCl_3$ требуется энергия соответственно 381, 397 и 498 кДж/моль. Возможны и более сложные закономерности.

Разрыв связи может быть *гомолитическим* (с образованием незаряженных частиц) и *гетеролитическим* (образуются ионы). Так, последовательный гомолитический отрыв атомов водорода

от молекулы метана связан с затратой энергии, равной соответственно 427, 368, 519 и 335 кДж/моль. Однако для любого вещества среднее арифметическое значение энергии отрыва совпадает со средней энергией связи. Так, для $CH_4$ имеем

$$E_{C-H} = (427 + 368 + 519 + 335)/4 = 412 \text{ кДж/моль}.$$

Применительно к молекулам, содержащим неодинаковые связи, понятие об энергии связи становится приближенным и условным. Каждому типу связи только в первом приближении можно приписать определенное значение энергии связи*. Так, энергия атомизации пентана $C_5H_{12}$ может быть представлена выражением

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H}.$$

Если взять $E_{C-H}$ из данных для $CH_4$, то, зная $E_{C_5H_{12}}$, можно найти $E_{C-C}$.

При переходе от одинарной связи к двойной и тройной (между одними и теми же атомами) энергия связи возрастает, однако связь укрепляется непропорционально увеличению ее кратности.

Закономерное изменение энергии для однотипных связей позволяет использовать для их оценки метод сравнительного расчета. Пример такого рода определения приведен на рис. 1.21, где сравниваются значения средних энергий связей элементов VIA подгруппы с углеродом и кремнием.

Рассмотрим пример сопоставления значения энергии связи $E$ со значениями другого свойства в одном ряду веществ. Как уже

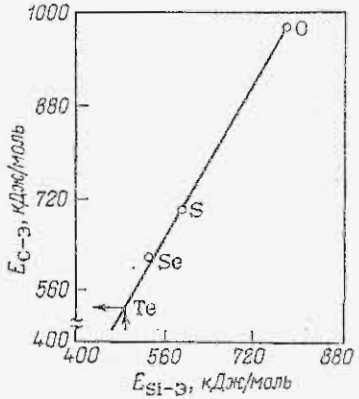



Рис. 1.21. Взаимосвязь энергий связи соединений кремния и углерода

* Такой подход дает лишь ориентировочные результаты. Он приводит (вопреки опытным данным) к одинаковым атомным энергиям образования всех изомеров данного соединения.



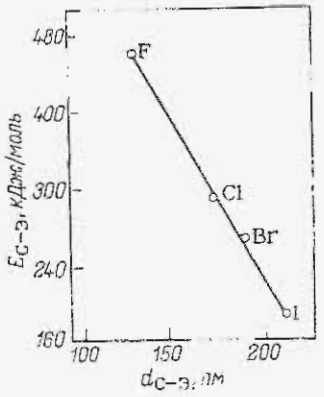



Рис. 1.22. Взаимосвязь энергий и длин связи в молекулах галогенидов углерода

указывалось, энергия связи уменьшается с возрастанием длины связи. В первом приближении это уменьшение для связи данного элемента с рядом аналогов, например для связи С–Э, где Э = F, Cl, Br, I, линейное. Эту закономерность иллюстрирует рис. 1.22. С помощью подобных зависимостей можно находить энергии связей, если известна их длина. Допущение об одинаковом значении энергии данной связи в разных соединениях справедливо в большей степени для органических соединений, чем для неорганических.

Разработаны различные экспериментальные методы определения энергии связи (путем измерения энергетических эффектов процессов, анализа спектров и др.). Зная энергию того или иного химического процесса и энергию всех связей, кроме одной, можно вычислить последнюю. Так, при сгорании водорода по реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

выделяется 484 кДж. Представим себе, что процесс протекает так: разрываются связи H–H и O–O и образовавшиеся атомы соединяются в молекулы $H_2O$, каждая из которых содержит две связи O–H:

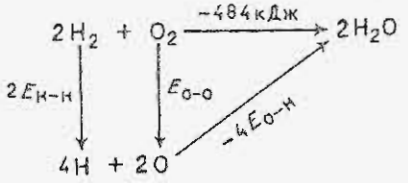


*Таблица 1.6. Длина и энергия химических связей*

*Приведены средние значения энергии разрыва для различных соединений.*

| Связь | $d$, пм | $E$, кДж/моль | Связь | $d$, пм | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| C–H | 109 | 416 | C≡C | 120 | 813 |
| C–F | 138 | 485 | C=O | 116 | 695 |
| C–Cl | 176 | 327 | O–H | 96 | 467 |
| C–Br | 194 | 285 | O–O | 148 | 146 |
| C–I | 214 | 213 | S–H | 135 | 347 |
| C–C | 154 | 356 | N–H | 101 | 391 |
| C=C | 134 | 598 | As–H | 152 | 247 |

Тогда из закона сохранения энергии следует, что

$$2E_{H-H} + E_{O-O} - 4E_{O-H} = -484 \text{ кДж}.$$

Зная значение энергии для любых двух связей, находим $E$ для третьей связи, например:

$$E_{O-H} = (2E_{H-H} + E_{O-O} + 484)/4 = (2 \cdot 432 + 494 + 484)/4 = 460{,}5 \text{ кДж/моль}.$$

В табл. 1.6 приведены значения длины и энергии ряда химических связей.

## 2.3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

Согласно теории химического строения А. М. Бутлерова каждая молекула имеет строго определенную структуру. Эта теория указала химические методы, с помощью которых можно установить строение молекул. Химические методы применяются и сейчас, но они все более уступают место физическим методам, которые дают возможность изучать особенности строения молекул, не определяемые химическими способами (точные значения межатомных расстояний и валентных углов, распределение электронной плотности в молекуле и др.).

Из физических методов изучения структуры широко применяются электронография и спектральные методы.

**1. Электронография.** Этот метод основан на явлении дифракции электронов на молекулах (и кристаллах). При встрече пучка электронов, характеризующихся длиной волны де Бройля $\lambda$, с препятствием, имеющим размеры того же порядка, что и $\lambda$, возникает дифракция, соответствующая этой длине волны.

Изучение дифракции электронов проводят с помощью электронографов. Схема, показывающая принцип действия этого прибора, представлена на рис. 1.23. Источником электронов в электронографах обычно служит раскаленная металлическая нить. Вылетающие электроны ускоряются под действием разности потенциалов в несколько десятков тысяч вольт. Длина волны $\lambda$ для ускоренных электронов может быть рассчитана по уравнению



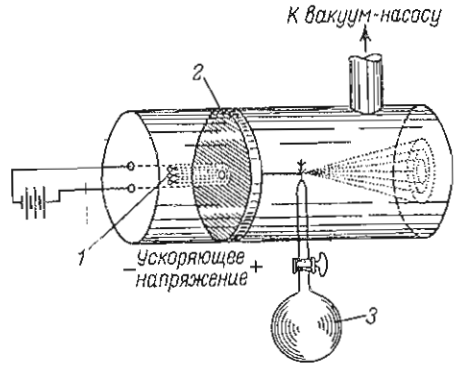



Рис. 1.23. Принципиальная схема электронографа:
*1* – источник электронов; *2* – диафрагма; *3* – сосуд с исследуемым веществом

де Бройля (1.23); значение скорости электронов $v$ вычисляют из соотношения

$$eV = m_e v^2/2,$$

где $e$ и $m_e$ – соответственно заряд и масса электрона; $V$ – разность потенциалов.

Так, при $V = 10000$ В длина волны электронов $\lambda = 12$ пм.

С помощью диафрагмы из потока ускоренных электронов выделяется узкий пучок (обычно $\approx 0{,}1$ мм), в который вводится исследуемое вещество. Если вещество – газ или легко кипящая жидкость, то его помещают в стеклянный баллон с отводной трубкой, заканчивающейся узким соплом; поворачивая кран, в течение короткого времени (порядка 0,1 с) подают струю исследуемого газа. Для изучения вещества с высокой температурой кипения в электронографе монтируют небольшую электрическую печь для испарения вещества. При прохождении пучка электронов через струю исследуемого вещества происходит дифракция электронов на молекулах, которая регистрируется на фотографической пластинке, помещаемой на некотором расстоянии (обычно 10–25 см) от струи.

В приборе требуется поддерживать весьма высокий вакуум, поэтому его соединяют с вакуум-насосом.

Получаемая на фотопластинке *электронограмма* состоит из центрального пятна, образованного электронами, не претерпевшими отклонения, и из колец различной интенсивности, обусловленных рассеянием электронов под различными углами $\theta$ (относительно первоначального направления пучка). Распределение дифракционных колец на электронограмме и их интенсивность являются строго определенными и зависят от строения молекул исследуемого вещества. Расшифровка электронограммы дает возможность определить структуру молекулы (атомы водорода методом обычно «не чувствует» вследствие малого заряда ядра атома H). На рис. 1.24 в качестве примера показаны электронограммы для $CCl_4$ и $CS_2$.

В табл. 1.7 приведены результаты электронографического исследования структуры молекул.

Электронографию не всегда можно использовать для установления структуры молекул. С ее помощью очень трудно определить положение атомов водорода и исследовать сложные молекулы, содержащие много различных групп атомов.

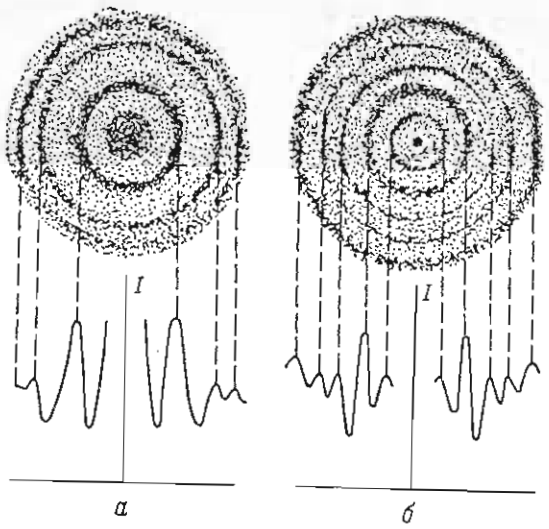



Рис. 1.24. Электронограммы $CCl_4$ (*а*) и $CS_2$ (*б*).
Под электронограммами показана зависимость интенсивности потока электронов от расстояния (от центра электронограммы)

*Таблица 1.7. Результаты электронографического исследования структуры некоторых молекул*

| Молекула | Длина связи, пм | | Форма молекулы и валентный угол |
|---|---|---|---|
| $Br_2$ | Br–Br | 228 | Гантель |
| $Cl_2$ | Cl–Cl | 201 | То же |
| $CO_2$ | C–O | 113 | Линейная |
| $CS_2$ | C–S | 154 | То же |
| $SO_2$ | S–O | 143 | Изогнутая, $\angle OSO = 120 \pm 5°$ |
| $CCl_4$ | C–Cl | 175 | Тетраэдр |
| $PCl_3$ | P–Cl | 200 | Пирамида, $\angle ClPCl = 101 \pm 2°$ |
| $C_6H_4$ | C–C | 140 | Плоское кольцо |
| $C_6H_{12}$ | C–C | 152 | Кольцо с зигзагообразным расположением атомов |
| $C_2H_6$ | C–C | 155 | Гантель (атомы H метод не чувствует) |
| $C_2H_4$ | C=C | 134 | То же |
| $C_2H_2$ | C≡C | 122 | » |
| $BF_3$ | B–F | 130 | Плоская, $\angle FBF = 120°$ |
| | | 154 | Тетраэдр |
| $N(CH_3)_3$ | N–C | 147 | Пирамида, $\angle CNC = 108°$ |
| $P_4$ | P–P | 221 | Тетраэдр |
| $(HF)_n$ | F–F | 225 | Зигзагообразная цепь |
| *цис*-$C_2H_2Cl_2$ | Cl–Cl | 322 | Трапеция (атомы H метод не чувствует) |
| *транс*-$C_2H_2Cl_2$ | Cl–Cl | 427 | Зигзаг (атомы H метод не чувствует) |

**2. Молекулярная спектроскопия.** При обсуждении атомных спектров было показано, что спектральные линии возникают в результате переходов электронов в атоме с одних энергетических уровней на другие. Дискретность энергетических уровней в атомах обусловлена квантово-механическим характером движения электронов. В молекулах также имеются определенные энергетические уровни электронов. Однако кроме движения электронов в молекулах возможно еще перемещение атомных ядер друг относительно друга – колебание ядер и вращение их вокруг центра масс. Энергия этих видов движения в молекуле тоже квантуется, однако ввиду значительно большей массы ядер энергетические уровни в молекулах расположены очень близко друг к другу.



Обычно для установления структуры молекул изучают их спектры поглощения. Для этого через исследуемое вещество пропускают свет и с помощью спектрографа (см. разд. 1.2) определяют, излучение каких длин волн поглощается. Поглощая квант излучения, молекула переходит из одного энергетического состояния в другое, при этом поглощаются только те кванты, энергия которых равна энергии этих переходов. Таким образом, спектр поглощения, как и атомный спектр испускания (эмиссионный спектр), позволяет судить об энергетических уровнях в молекуле.

В соответствии с видами движения в молекулах различают три вида молекулярных спектров – *электронные* (электронных переходов), *колебательные* и *вращательные* спектры.

Наименьшее значение имеет энергия вращательных переходов в молекулах, ей способствует излучение, лежащее в дальней ИК-области. Вращательные спектры можно наблюдать «в чистом виде» без наложения на них других видов движения – колебательных и электронных переходов.

Энергия колебательных переходов приблизительно в 10 раз больше энергии вращательных переходов, соответствующее им излучение лежит в ближней ИК-области. Изменения в колебательном движении молекулы всегда сопровождаются изменениями во вращательном движении, поэтому колебательный спектр в отличие от вращательного не может наблюдаться «в чистом виде»; эти спектры всегда накладываются друг на друга, образуя *колебательно-вращательный* спектр.

Переходам электронов в молекулах, как и в атомах, соответствуют энергии в несколько электроновольт, отвечающее электронным переходам излучение является видимым и ультрафиолетовым. Переходы электронов сопровождаются изменениями в колебательном и вращательном движении, что сказывается на спектре, который отражает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах.

Изучение молекулярных спектров дает много важных сведений о свойствах молекул, в том числе и об их структуре. Так, исследование вращательного спектра позволяет определить момент инерции молекулы $I = \Sigma m_i r_i^2$ (где $m_i$ – масса атома;

*Таблица 1.8. Результаты спектрального исследования структуры двух- и трехатомных молекул веществ в газообразном состоянии*

*А. Длина и энергия связи*

| Молекула | $d$, пм | $E$, эВ |
|---|---|---|
| $H_2$ | 74,142 | 4,4780 |
| Li | 267,2 | 1,0261 |
| $Na_2$ | 348 | 0,79 |
| $Cl_2$ | 198,8 | 2,4793 |
| HF | 91,6834 | 5,8689 |
| HCl | 127,45991 | 4,433 |
| KCl | 266,6772 | 4,38 |
| CsI | 331,515 | 3,47 |

*Б. Длина связи и валентный угол*

| Молекула | $d_{1-2}$, пм | $d_{2-3}$, пм | $\alpha$, градус |
|---|---|---|---|
| 1 2 3<br>O=C=O | 116,213 | 116,213 | 180 |
| H–O–H | 95,718 | 95,718 | 104°31′23″ |
| O=S=O | 143,2 | 143,2 | 118,5 |
| $O_3$ | 127,17 | 127,17 | 116°47′ |
| O=C=S | 115,43 | 156,28 | 180 |
| H–C≡N | 106,35 | 115,321 | 180 |

$r_i$ – расстояние от центра вращения). Если массы атомов известны, то зная величину $I$, можно определить длины связей, а для трехатомных молекул и углы между связями. Из колебательных спектров можно определить значения силовых постоянных $k$, характеризующих силу $f$, которая возникает при смещении атомов из равновесного положения на расстояние $\Delta r (f = -k\Delta r)$. Силовая постоянная является важной характеристикой химической связи, она возрастает с увеличением интенсивности взаимодействия атомов в молекуле.

Если увеличивать энергию воздействующего на молекулу излучения, то можно вызвать распад молекулы – ее диссоциацию. Дальнейшее увеличение сообщаемой энергии приведет лишь к возрастанию скорости поступательного движения образующихся при диссоциации атомов, которое не квантуется. Поэтому при определенной длине волны спектр станет непрерывным. Подобно тому, как по коротковолновой границе атомного спектра можно вычислить энергию ионизации (см. разд. 1.4), по коротковолновой границе соответствующей спектральной серии молекулы можно найти энергию ее диссоциации, а следовательно, и энергию связи. Спектральные определения очень точны.

В табл. 1.8 приведены данные о строении некоторых молекул и энергиях связи, полученные из анализа спектров. Как видно из приведенных в табл. 1.7 и 1.8 данных для $Cl_2$, $CO_2$ и $SO_2$, результаты электронографического и спектрального определения строения молекул хорошо согласуются. Точность результатов спектральных определений длины связей значительно выше, чем электронографических.

Кроме электронографического и спектрального методов для установления структуры молекул применяется метод рентгеноструктурного анализа кристаллов, рассмотренный в разд. 3.2. Следует отметить, что структура молекул в кристалле может заметно отличаться от структуры изолированной молекулы в газовой фазе.



## 2.4. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. ПОЛЯРНОСТЬ СВЯЗЕЙ

**1. Электроотрицательность элементов.** Представим себе, что атомы А и В вступают во взаимодействие и химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Возникает вопрос, какой из этих атомов оттянет на свою оболочку электрон? Допустим, что электрон переходит от А к В и этот процесс связан с выделением энергии $E_1$, при обратном переходе будет выделяться энергия $E_2$:

$$E_1 = E_B - I_A, \quad E_2 = E_A - I_B,$$

где $E_A$ и $E_B$ – сродство к электрону (с положительным знаком) соответственно атома А и В; $I_A$ и $I_B$ – энергия ионизации соответственно атома А и В.

Направление процесса определится выигрышем энергии, так как уменьшение энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактически электрон переходит от атома А к атому В. Это означает, что

$$(E_B - I_A) > (E_A - I_B) \text{ или } (I_B + E_B) > (I_A + E_A).$$

Величина

$$\chi = {}^1/_2(I + E) \qquad (1.40)$$

получила название *электроотрицательность*. Электроотрицательность характеризует способность атома элемента к присоединению электронов при образовании химической связи. Таким образом, электрон переместится к атому того элемента, который имеет большую электроотрицательность. Вычисление электроотрицательности по формуле (1.40) предложено американским физиком Малликеном. Трудность применения такого способа нахождения $\chi$ состоит в том, что не для всех элементов точно определено сродство к электрону.

На рис. 1.25 приведены значения электроотрицательности различных элементов по Полингу, который рекомендовал другой метод определения этой величины (см. разд. 2.6). Электроотрицательность фтора в системе Полинга принята равной 4. Электроотрицательности элементов по Малликену и Полингу соотносятся между собой приблизительно как пропорциональные величины, разность электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$ по Малликену в $\approx 2{,}78$ раза больше, чем по Полингу.

Наибольшее значение $\chi$ имеет фтор, наименьшее – цезий, водород занимает промежуточное положение, т. е. при взаимодействии с одними элементами, например с F, он отдает электрон, при взаимодействии с другими приобретает электрон.

Электроотрицательность как количественная мера – приближенная величина. Строго говоря, элементам нельзя приписать

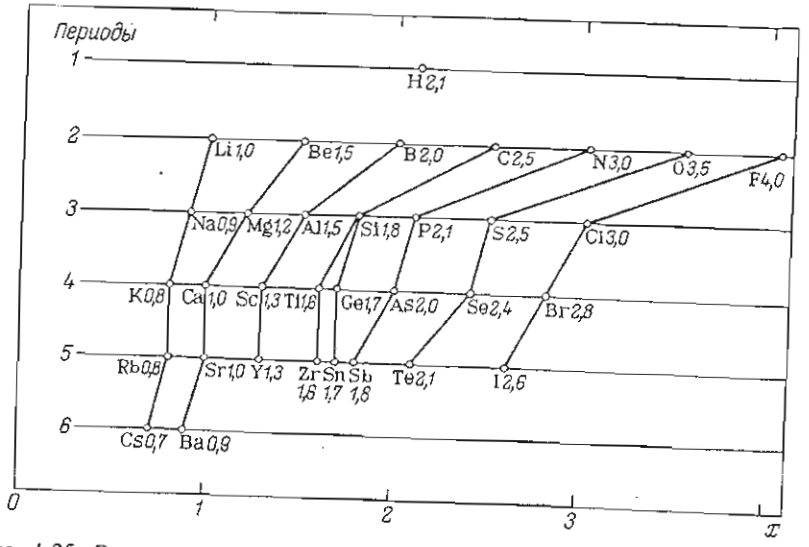



Рис. 1.25. Электроотрицательность элементов (по Полингу)

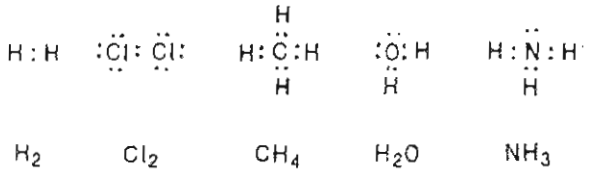
постоянную электроотрицательность. Она зависит от того, в состав какого конкретного соединения входит данный атом, в окружении атомов каких элементов он находится.

Предложено много (около 20) шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (длина и энергия связи и т. д.). Они дают неодинаковые значения, но расположение элементов в порядке возрастания $\chi$ в основном сохраняется.

**2. Ионная и ковалентная связи** – как основные типы связи. В результате перехода электронов при взаимодействии атомов A и B, резко отличающихся по электроотрицательности, эти атомы превращаются в противоположно заряженные ионы, которые притягиваются друг к другу в соответствии с законом Кулона.

Из атомов элементов главных подгрупп обычно получаются ионы, имеющие электронную конфигурацию атомов благородных газов. Химическая связь, образованная за счет кулоновских сил притяжения между противоположно заряженными ионами, называется *ионной*. Ионная связь характерна для неорганических солей, которые в твердом состоянии существуют в виде кристаллов (ионные кристаллы). Типичными представителями ионных соединений являются галогениды щелочных металлов. Далее будет показано, что полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит и 100%-ной ионной связи не бывает.

Известно много молекул, которые образуются из атомов, имеющих одинаковые или близкие электроотрицательности ($H_2$, $Cl_2$, $CH_4$ и др.). В 1907 г. Н. А. Морозов (Россия) и позднее в 1916–1918 гг. Льюис и Ленгмюр (США) ввели представление об образовании химической связи за счет общих пар электронов. Общая электронная пара формируется из валентных электронов связываемых атомов. Было принято обозначать валентные электроны точками, тогда химические связи в молекулах можно изобразить так:




$H_2$ $Cl_2$ $CH_4$ $H_2O$ $NH_3$

Химическую связь, образованную электронами, принадлежащими обоим связываемым атомам, называют *ковалентной*. Промежуточный тип связи, когда электроны несколько смещены от одного атома к другому, называют *полярной ковалентной* связью. Это наиболее распространенный вид связи, он реализуется в большинстве соединений. Соединений с неполярной ковалентной связью и связью, близкой к чисто ионной, существует немного.

При ионном характере связывания атомов электрическое поле иона действует одинаково во всех направлениях, и его воздействие на заряженные частицы не зависит от их числа. Поэтому ионная связь не имеет направленности и ненасыщенна. Ковалентные связи, наоборот, действуют только между соединенными ими атомами, т.е. они насыщаемы. Эти связи имеют направленность, т. е. валентные углы имеют определенные значения.

Представление об электронных парах в молекулах позволяет объяснить валентные углы и геометрическую форму – конфигурацию молекул. Простой метод определения конфигурации молекул предложен канадским физикохимиком Гиллеспи. В основе этого метода лежит *модель отталкивания локализованных электронных пар* валентной оболочки атомов. Предполагается, что каждая пара электронов, окружающих данный атом, образует электронное облако. Электронные облака связываемых атомов вследствие взаимного отталкивания располагаются возможно дальше друг от друга. В первом приближении отталкивание всех облаков можно считать одинаковым, тогда в зависимости от их числа они будут располагаться так, как указано ниже:

Число и расположение электронных облаков

| | |
|---|---|
| 2 – линейное | 5 – тригональная бипирамида |
| 3 – треугольник | 6 – октаэдр |
| 4 – тетраэдр | 7 – семивершинник (октаэдр с дополнительным выступом) |

Здесь выражения «треугольник», «тетраэдр» и другие указывают фигуру, к вершине которой направлены оси симметрии электронных облаков, если рассматриваемый атом помещен в центре фигуры, которую образуют остальные атомы (молекулы).

Иную конфигурацию приобретают молекулы, если в них имеются электронные пары, не образующие связь – *неподеленные электронные пары.* Так, молекула аммиака при тетраэдрическом расположении электронных пар (четырех) вокруг атома азота (см. формулу выше) имеет пирамидальное строение, так как одна вершина в тетраэдре занята не атомом, а неподеленной парой электронов (рис. 1.26). На рис. 1.26 облако электронной пары изображено как вытянутая фигура, упирающаяся узким концом в ядро (в разд. 2.5 дано квантово-механическое объяснение такой формы).

Рассмотренная модель отталкивания электронных пар была уточнена Гиллеспи тремя дополнениями.

1. Электронное облако двойной связи занимает большее пространство, чем облако одинарной связи.

2. Облако неподеленной пары электронов занимает большее пространство, чем облако связующей пары, которое в значительной степени сосредоточено между атомами.

3. Чем более электроотрицателен атом-партнер центрального атома, тем меньшее пространство вблизи центрального атома требуется для электронной пары (так как она оттянута к атому-соседу). Эти уточнения хорошо объясняют наблюдающиеся небольшие отклонения от рассмотренной простой модели.

Метод Гиллеспи полезен для объяснения и предсказания строения различных молекул. Некоторые примеры его применения приведены на рис. 1.26.

**3. Дипольный момент молекул.** Представим себе, что можно найти «центры тяжести» отрицательных и положительных частей молекулы. Тогда условно все вещества можно разбить на две группы. Одну группу составляют те, в молекулах которых оба «центра тяжести» совпадают. Такие молекулы называют *неполярными.* К ним относятся все ковалентные двухатомные молекулы вида $A_2$, а также молекулы, состоящие из трех и более атомов, имеющие высокосимметричное строение, например $CO_2$, $CS_2$, $CCl_4$, $C_6H_6$. Во вторую группу входят все вещества, у которых «центры тяжести» зарядов в молекуле не совпадают, молекулы которых характеризуются электрической асимметрией. Эти молекулы называют *полярными.* К ним относятся молекулы вида AB, в которых элементы A и B имеют различную электроотрицательность, и многие более сложные молекулы. Систему из двух разноименных электрических зарядов, равных по абсолютной величине, называют *диполем.*

Полярность молекулы (и *полярность связи*) характеризуется



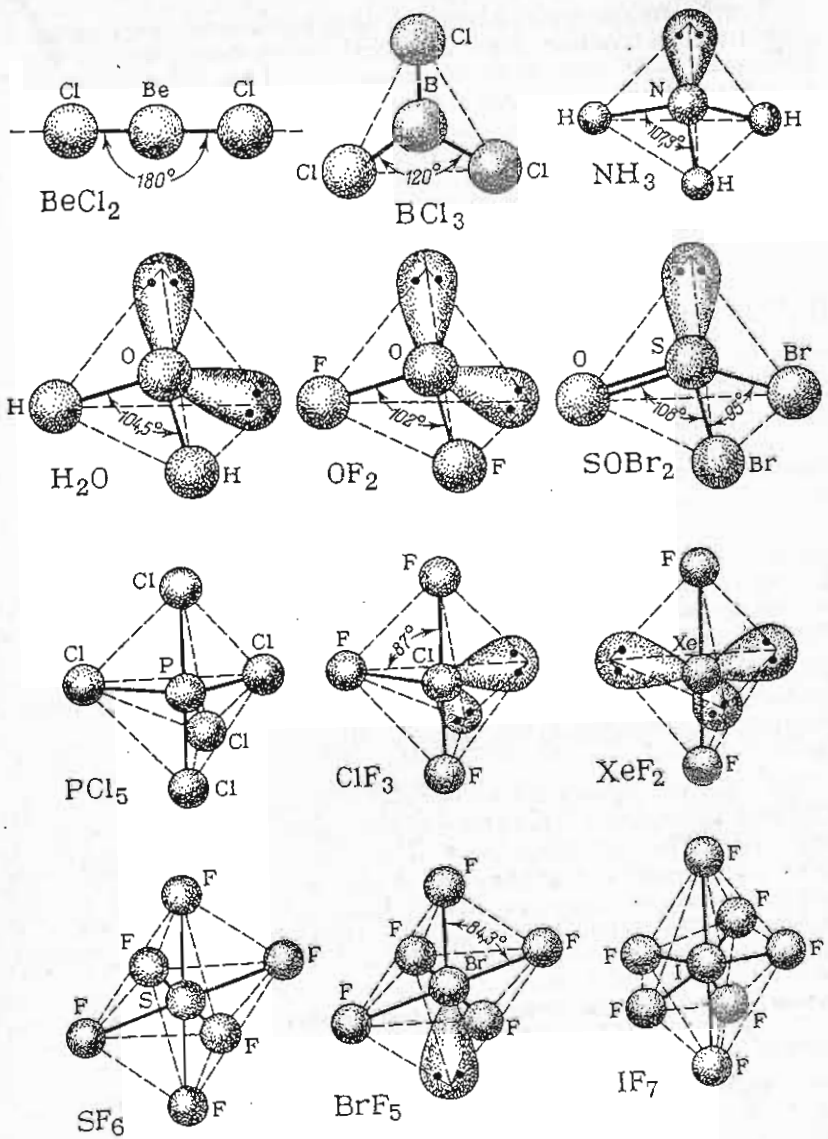



Рис. 1.26. Конфигурации различных молекул

*дипольным моментом* молекулы (или связи). Для системы из двух частиц дипольный момент $\mu$ равен:

$$\mu = ql,$$

где $q$ – абсолютное значение положительных и отрицательных зарядов; $l$ – расстояние между центрами зарядов.

Чем более полярны молекулы, чем значительнее смещены валентные электронные пары к одному из атомов, тем больше $\mu$. Наоборот, если электрическая асимметрия молекул незначительна, то величина $\mu$ невелика.

Дипольные моменты обычно определяют экспериментально, измеряя относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon$ веществ при различных температурах. Если вещество поместить в электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость последнего возрастает в $\varepsilon$ раз, т. е. $\varepsilon = c/c_0$ (где $c_0$ и $c$ – емкость конденсатора в вакууме и в среде вещества).

Энергия электрического поля в конденсаторе $U$ выражается соотношением:

$$U = {}^1/_2\, cV^2,$$

где $V$ – напряжение на обкладках конденсатора.

Из приведенного уравнения видно, что конденсатор в среде вещества имеет больший запас энергии, чем в вакууме ($c > 1$). Это обусловлено тем, что под действием электрического поля происходит поляризация среды – ориентация диполей и деформация молекул. Первый эффект зависит от температуры, второй – не зависит.

Температурную зависимость относительной диэлектрической проницаемости вещества $\varepsilon$ выражает уравнение Ланжевена – Дебая:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right),$$

где $M$ – относительная молекулярная масса вещества; $\rho$ – плотность вещества; $N_A$ – постоянная Авогадро; $k$ – постоянная Больцмана, равная $R/N_A$ ($R$ – универсальная газовая постоянная); $\alpha$ – деформационная поляризуемость молекул.

Измерив $\varepsilon$ при двух температурах, с помощью уравнения Ланжевена – Дебая можно определить $\alpha$ и $\mu$. Есть и другие методы экспериментального определения $\mu$.

Дипольные моменты некоторых молекул приведены в табл. 1.9.

По данным, приведенным в табл. 1.9, можно проследить, как меняется полярность связи в группе сходных веществ. Так, в ряду HCl, HBr, HI дипольные моменты, а значит, полярность связи уменьшаются. Снижение $\mu$ в этом ряду объясняется уменьшением разности электроотрицательностей между галогеном и водородом (разность электроотрицательностей характеризует полярность связи).

*Таблица 1.9. Дипольные моменты некоторых молекул*

| Молекула | $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м | Молекула | $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м | Молекула | $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 5,52 | $N_2O$ | 0,51 | CsF | 24 |
| $H_2O_2$ | 6,77 | NO | 6,48 | CsCl | 31,2 |
| HF | 5,73 | $NO_2$ | 0,87 | CsI | 36,8 |
| HCl | 3,24 | $HNO_3$ | 6,47 | $CH_3OH$ | 5,13 |
| HBr | 2,97 | $F_2O$ | 0,90 | $C_2H_5OH$ | 5,01 |
| HI | 1,14 | BrF | 3,87 | $CHCl_3$ | 3,03 |
| $NH_3$ | 4,44 | $O_3$ | 1,59 | HCOOH | 4,05 |
| $PH_3$ | 1,74 | $H_2S$ | 3,30 | $CH_3COOH$ | 5,19 |
| $AsH_3$ | 0,39 | NaCl | 30 | $C_6H_5CH_3$ | 1,11 |



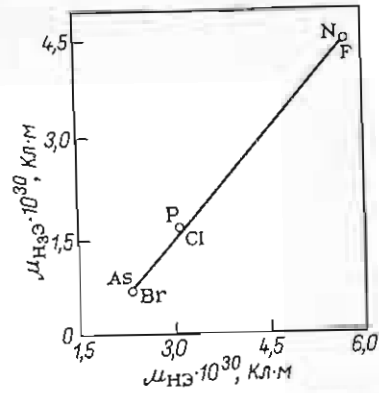



Рис. 1.27. Сравнение дипольных моментов водородных соединений элементов VII и V групп периодической системы

Параллелизм значений $\mu$ в двух сходных рядах соединений иллюстрирует рис. 1.27.

Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов всех ее связей (пренебрегая их взаимным влиянием). Векторное сложение дипольных моментов связей иллюстрирует рис. 1.28; во всех случаях принято, что вектор направлен от зарядов «+» к «–» (заряды показывают полярность диполя).

Зная дипольный момент, можно определить тип химической связи (ионная, полярная или ковалентная) и геометрическую структуру молекулы.

**4. Эффективные заряды.** При образовании химической связи электронная плотность у атомов меняется. Так, при связывании двух атомов элементов, имеющих различные электроотрицательности, атом более электроотрицательного элемента притягивает электроны сильнее, чем атом менее электроотрицательного элемента. В результате электронная плотность в молекуле распределяется вдоль химической связи асимметрично. Изменение электронной плотности у атома, связанного в молекуле, можно учесть, приписав атому некоторый *эффективный заряд* $\delta$ (в единицах заряда электрона). Эффективные заряды, характеризующие асимметрию электронного облака, условны, так как электронное облако делокализовано и его нельзя «разделить» между ядрами.

Для атомов, образующих чисто ковалентную молекулу, $\delta = 0$, поскольку в таких молекулах распределение электронной плотности между связанными атомами абсолютно симметрично. В ионной молекуле эффективный заряд атомов равен заряду ионов.

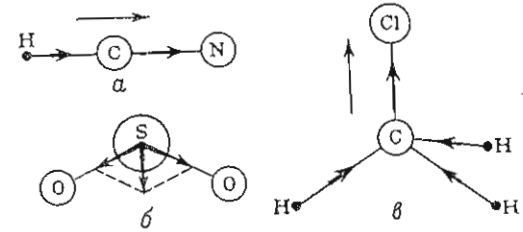



Рис. 1.28. Сложение дипольных моментов связей в молекулах HCN, $SO_2$ и $CH_3Cl$

*Таблица 1.10. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях*

| Соединение | Атом | $\delta$ | Соединение | Атом | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl | Cl | −0,2 | $GeBr_4$ | Ge | +1,1 |
| $SO_2Cl_2$ | Cl | −0,1 | | Br | −0,3 |
| $C_2H_4Cl_2$ | Cl | 0 | $ZnBr_2$ | Zn | +0,5 |
| $KClO_3$ | Cl | +0,7 | | Br | −0,25 |
| $LiClO_4$ | Cl | +0,8 | IBr | Br | −0,1 |
| $H_2S$ | S | −0,2 | $GeH_4$ | Ge | +0,2 |
| $SO_2$ | S | −0,1 | $GeO_2$ | Ge | +1,0 |
| $SCl_2$ | S | +0,2 | $K_2Cr_2O_7$ | Cr | +0,1 |
| $CaSO_4$ | S | +0,4 | $K_2CrO_4$ | Cr | +0,2 |
| $KMnO_4$ | Mn | +0,3 | $CrCl_3$ | Cr | +1,3 |
| $CaTiO_3$ | Ca | +1,5 | $CrCl_2$ | Cr | +1,9 |

Для всех других (полярных) молекул он имеет промежуточные значения.

Эффективный заряд можно рассматривать как меру полярности ковалентной связи. Так, расчет, осуществленный на основании рентгеновских спектров поглощения, для хлороводорода дал следующие значения: $\delta_H = +0,2$; $\delta_{Cl} = -0,2$. Можно сказать, что связь в молекуле HCl примерно на 20% имеет ионный характер, т. е. близка к ковалентной. В молекуле же NaCl, для которой $\delta_{Na} = +0,8$, $\delta_{Cl} = -0,8$, химическая связь, наоборот, ближе к ионной.

Значение $\delta$ для атомов-аналогов в однотипных соединениях меняется закономерно. Так, в ряду HГ имеем: $\delta_F = -0,45$, $\delta_{Cl} = -0,2$, $\delta_{Br} = -0,12$, $\delta_I = -0,05$.

Эффективный заряд определяют различными методами: на основании изучения оптических спектров поглощения, рентгеновских спектров, ядерного магнитного резонанса и др.

В табл. 1.10 приведены значения эффективных зарядов атомов для некоторых соединений, найденные по рентгеновским спектрам. Приведенные значения $\delta$ ориентировочные, но из них можно сделать вполне определенные выводы. Так, обращает на себя внимание тот факт, что нет соединения, в котором эффективный заряд атома был бы больше 2; атомы с более высоким зарядом не могут существовать в веществе.

Эффективный заряд одного и того же атома в различных соединениях уменьшается с увеличением степени его окисления (см. ряд $Cr^{+2}Cl_2 - Cr^{+3}Cl_3 - K_2Cr^{+6}O_4$), т. е. чем выше степень окисления, тем больше доля ковалентной связи (что обусловлено уменьшением полярности связей по мере увеличения их числа).

## 2.5. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Причины образования связи между атомами удалось установить лишь с помощью квантовой механики. В 1927 г. (через год после опубликования уравнения Шредингера) появилась работа физиков Гейтлера и Лондона (Германия), посвященная квантово-механическому расчету молекулы водорода. Эта работа положила начало применению квантовой механики для решения химических проблем. Так возникла новая область науки – *квантовая химия*, решающая химические проблемы с помощью квантовой механики. Кратко рассмотрим принципы квантово-механических расчетов в химии.

**1. Решение уравнения Шредингера с использованием приближенных выражений волновых функций.** Из уравнения Шредингера (1.25) выразим полную энергию системы $E$, причем умножим обе части уравнения (1.25) на $\psi$ (волновая функция) и перенесем $E$ в левую часть:

$$E = \psi\hat{H}\psi/\psi^2. \qquad (1.41)$$

С помощью этого уравнения можно вычислить энергию системы $E$, если известна волновая функция $\psi$. Однако, как указывалось выше, точную $\psi$-функцию можно найти только для одноэлектронных систем. Поэтому для вычисления $E$ интегрируют числитель и знаменатель (1.41) по всему трехмерному пространству:

$$E = \int\psi\hat{H}\psi dv/\int\psi^2 dv, \qquad (1.42)$$

где $dv$ – элемент объема.

Соотношение (1.42) можно назвать основным рабочим уравнением квантовой химии. При решении (1.42) используют приближенные выражения для $\psi$-функции. Приближенные функции $\psi$ находят *вариационным методом*. Согласно этому методу ближе всего к истинному то выражение для $\psi$, которое при подстановке в (1.42) дает наименьшее значение энергии $E$. При этом $\psi$ представляют в виде суммы

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \ldots + c_n\varphi_n, \qquad (1.43)$$

где $\varphi_i$ – функции, зависящие от координат пространства; $c_i$ – коэффициенты.

Выражения для $\varphi$ выбирают на основании каких-либо предпосылок, касающихся рассматриваемой системы. Например, в рассмотренном ниже методе молекулярных орбиталей в качестве $\varphi$ берут волновые функции валентных электронов в свободных атомах. Коэффициенты $c$ должны соответствовать минимуму энергии системы, т. е. должны выполняться соотношения

$$\partial E/\partial c_1 = 0;\ \partial E/\partial c_2 = 0;\ \ldots;\ \partial E/\partial c_n = 0, \qquad (1.44)$$

которые лежат в основе вариационного метода. Таким образом

находят значения коэффициентов $c$, дающие наилучшее (наиболее близкое к истинному) выражение $\psi$-функции, заданной уравнением (1.43).

Набор функций $\varphi$, входящих в формулу (1.43), называют *базисом*. Чем больше базис, тем точнее расчет (но более трудоемок). Расчет энергии молекулы по уравнению (1.42) сводится к вычислению множества интегралов, число которых сильно возрастает с увеличением числа членов в уравнении (1.43). Число интегралов приблизительно пропорционально четвертой степени числа электронов в рассматриваемой молекуле и даже для сравнительно небольших молекул достигает сотен тысяч. Хотя вычисление интегралов – это обычная операция ЭВМ, но при таком их числе очень возрастают затраты машинного времени.

Полный расчет по формулам (1.42)–(1.44) без их упрощения дает высокоточные результаты*, но требует очень большой затраты машинного (ЭВМ) времени. Поэтому в квантовой химии чаще применяют разные варианты упрощенных методов, в которых обычно пренебрегают некоторыми интегралами (точность расчета уменьшается).

Если сумма (1.43) содержит мало членов, вычисления упрощаются и результат имеет более ясный физический смысл. Следует иметь в виду, что в этом случае полученное значение энергии системы может быть близко к истинному, если функция $\psi$ соответствует реальному состоянию системы (что можно достигнуть только при правильном выборе $\varphi$).

**2. Кривые $E = f(r)$ для молекул.** Прежде чем перейти к изложению результатов квантово-механического рассмотрения молекул, необходимо познакомиться с зависимостью энергии молекулы от расстояния между атомами.

Рассмотрим систему из двух атомов, ядра которых находятся на расстоянии $r$ друг от друга. Выясним, как зависит энергия такой системы от $r$. Принято считать равной нулю энергию системы в таком состоянии, когда невозбужденные атомы находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга и не взаимодействуют между собой. Если атомы способны соединяться в молекулу, то при уменьшении расстояния между ними начинают действовать силы притяжения и энергия системы понижается. Это понижение продолжается до достижения некоторого равновесного расстояния $r_0$. При дальнейшем уменьшении $r$ энергия начинает возрастать, что обусловлено действием сил отталкивания, которые достаточно велики при малых расстояниях между

* Такой метод расчета называется *ab initio* (читается «аб иницио»), что в переводе с латыни означает «с начала»; часто говорят «из первых принципов»).



атомами. Графическая зависимость энергии от $r$ выражается кривой *1*, имеющей минимум (рис. 1.29).

Если атомы не могут соединяться в молекулу, то при всех значениях $r$ преобладают силы отталкивания (отталкивание электронных оболочек и ядер). Для таких систем кривая $E = f(r)$ *2* с уменьшением $r$ монотонно поднимается вверх.

Молекула в невозбужденном состоянии имеет минимальную энергию. При этом ядра атомов совершают колебания относительно равновесного положения $r_0$. Кривая $E = f(r)$ молекулы характеризует сумму энергетических изменений с уменьшением расстояния между атомными ядрами при образовании молекулы. За вычетом появляющейся при сближении атомов небольшой нулевой энергии $\varepsilon_0$ колебаний ядер около положения равновесия изменение энергии системы представляет собой сумму изменений полной энергии электронов и потенциальной энергии взаимодействия атомных ядер. Эта сумма $E_0$ для равновесного расстояния $r_0$ отличается от энергии образования химической связи $E_{св}$ на величину $\varepsilon_0$, т. е. $E_0 = E_{св} - \varepsilon_0$.

Кривые $E = f(r)$ молекул определяют экспериментально из молекулярных спектров. Квантово-механический расчет энергии электронов в молекуле по уравнению (1.42) для различных значений $r$ позволяет найти теоретически кривую $E = f(r)$ молекулы. Критерием правильности такого расчета является степень совпадения теоретической и экспериментальной кривых энергии.

Для молекулы водорода из спектральных данных найдено $r_0 = 74{,}142$ пм и $E_{св} = 4{,}4780$ эВ (см. табл. 1.8). Нулевая энергия колебаний ядер в молекуле водорода, которая содержит наиболее легкие ядра, сравнительно велика, она составляет 0,2725 эВ. Следовательно

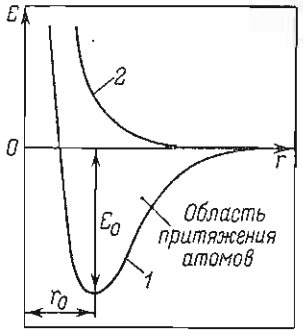
$$E_0 = -E_{св} - \varepsilon_0 = -4{,}4780 - 0{,}2725 = -4{,}7505 \text{ эВ}.$$

В данном расчете значение энергии связи берется со знаком минус, так как при разрыве молекулы эта энергия выделяется (в атоме водорода в отличие от молекулы имеется только одно ядро, и поэтому колебания невозможны).

**3. Результаты квантово-механического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону.** В молекуле водорода имеются два электрона, движущиеся в поле двух ядер (протонов). Если обозначить расстояния между частицами, как это дано на рис. 1.30, то выражение для потенциальной энергии молекулы водорода следует записать в виде

$$U = \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}.$$

При построении волновой функции электронов в молекуле водорода Гейтлер и Лондон приняли за основу волновую функцию



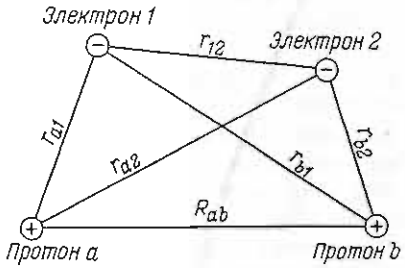




Рис. 1.29. Кривые энергии устойчивой молекулы (*1*) и системы из двух атомов, между которыми не образуется химическая связь (*2*)

Рис. 1.30. Расстояния между частицами в молекуле водорода

электрона в атоме водорода, находящемся в основном состоянии – в 1*s*-состоянии. Эта волновая функция определяется соотношением

$$\psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}, \tag{1.45}$$

где $r$ – расстояние электрона от ядра; $a_0$ – радиус первой боровской орбиты.

Очевидно, если атомы находятся на большом расстоянии друг от друга, движение их электронов не претерпевает существенных изменений и волновая функция молекулы водорода может быть выражена произведением волновых функций двух атомов водорода:

$$\psi = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2). \tag{1.46}$$

Здесь использованы введенные на рис. 1.30 обозначения: электрон 1, движущийся около ядра $a$, и электрон 2, движущийся около ядра $b$.

Такой вид волновой функции (1.46) обусловлен тем, что $\psi^2$ выражает вероятность нахождения электрона в рассматриваемом элементе объема, а вероятность одновременного пребывания электронов в соответствующих элементах объема определяется произведением вероятностей (согласно закону теории вероятностей вероятность одновременного осуществления двух независимых событий равна произведению их вероятностей). Входящая в выражение (1.45) величина $r$ для функции $\psi_a$ (1) равна $r_{a1}$, а для функции $\psi_b$ (2) – $r_{b2}$.

Поскольку электроны абсолютно неразличимы, то можно, наоборот, считать электрон 1 движущимся около ядра $b$, а



электрон 2 – около ядра $a$. Тогда аналогично (1.46) можно записать

$$\psi = \psi_b(1) \cdot \psi_a(2). \tag{1.47}$$

Вследствие неразличимости электронов выражения (1.46) и (1.47) равнозначны, но оба они являются плохим приближением к действительному виду волновой функции для молекулы водорода, поскольку движение электронов в молекуле отличается от их движения в свободных атомах. Гейтлер и Лондон предположили, что достаточно хорошим приближением к истинному виду волновой функции для молекулы водорода будет выражение, учитывающее возможности движения электронов в соответствии с обоими соотношениями (1.46) и (1.47). Ими была «сконструирована» волновая функция электронов в молекуле водорода, являющаяся *линейной комбинацией* функций (1.46) и (1.47):

$$\psi = c_1\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + c_2\psi_b(1) \cdot \psi_a(2). \tag{1.48}$$

С помощью функции (1.48) была рассчитана энергия электронов для различных расстояний между ядрами $R_{ab}$.

Применение вариационного метода дает два решения системы уравнений (1.44): в одном варианте $c_1 = c_2$, в другом $c_2 = -c_1$. Таким образом, возможны два варианта волновой функции (1.48) $\psi_S$ и $\psi_A$ (индексы $S$ и $A$ обозначают симметричную и антисимметричную функции):

$$\psi_S = c_S[\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) + \psi_b(1) \cdot \psi_a(2)] \tag{1.49}$$

$$\psi_A = c_A[\psi_a(1) \cdot \psi_b(2) - \psi_b(1) \cdot \psi_a(2)]. \tag{1.50}$$

Уравнение (1.49) показывает, что если «поменять местами» ядра или электроны, т. е. переставить индексы (1) и (2) или $a$ и $b$, то функция $\psi_S$ останется той же самой. Поэтому ее называют *симметричной* функцией относительно координат как для ядер, так и для электронов. Наоборот, при подобной перестановке для функции $\psi_A$ происходит изменение ее знака, поэтому функция $\psi_A$ называется *антисимметричной*.

Физический смысл симметричной и антисимметричной волновых функций можно установить на основе принципа Паули. Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Поскольку квантовые числа определяют вид волновой функции, характеризующей состояние электрона, то, следовательно, согласно принципу Паули в одной системе не может быть двух электронов в одинаковом состоянии. Так как при перестановке электронов симметричная функция не изменяется, то может показаться, что эти электроны находятся в одном и том же состоянии, а это противоречит принципу Паули. Однако получаемые решением уравнения Шре-

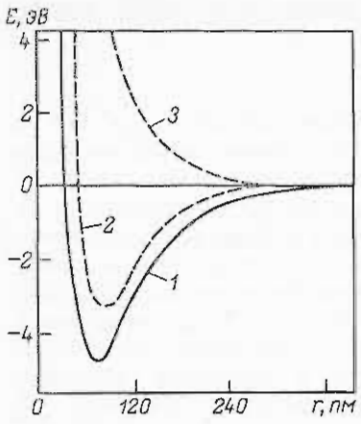



Рис. 1.31. Экспериментальная (*1*) и теоретические (*2*, *3*) кривые энергии молекулы водорода.

Теоретические кривые рассчитаны с помощью симметричной (*2*) и антисимметричной (*3*) волновых функций

дингера волновые функции атома водорода (1.45), из которых составлена функция (1.48), не учитывают спин электрона. Чтобы электроны в молекуле, движение которых выражается симметричной $\psi_S$-функцией, отличались по состоянию, они должны иметь различные спиновые квантовые числа, т. е. эти электроны должны иметь противоположно направленные, или *антипараллельные*, спины. Наоборот, антисимметричная волновая функция отвечает такому состоянию молекулы, когда электроны имеют одинаково направленные, или *параллельные*, спины.

Результаты расчета энергии электронов в молекуле $H_2$ представлены на рис. 1.31. Кривые *2* и *3* соответствуют выражениям (1.49) и (1.50), причем кривая, полученная с помощью симметричной волновой функции, имеет вид, характерный для устойчивой молекулы, – она показывает образование химической связи. Вычисленные по методу Гейтлера и Лондона равновесное расстояние между атомами водорода $r_0$ составляет 86,9 пм, а энергия молекулы $E_0 = 3{,}14$ эВ. Наиболее точный эксперимент (спектроскопия) дает $r_0 = 74{,}142$ пм и $E_0 = 4{,}7505$ эВ. Принимая во внимание весьма приближенный характер использованной волновой функции для молекулы, составленной из неизменных волновых функций атомов и не учитывающей в явном виде взаимного отталкивания электронов, такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

Расчет Гейтлера и Лондона дает количественное объяснение химической связи на основе квантовой механики. Он показывает, что если электроны атомов водорода обладают противоположно направленными спинами, то при сближении атомов происходит значительное уменьшение энергии системы – возникает химическая связь. Образование химической связи обусловлено тем, что при наличии у электронов антипараллельных спинов становится возможным движение электронов около обоих ядер. Движение электронов около обоих ядер приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами, что, в свою очередь, вызывает «стягивание» положительно заряженных ядер. Такое притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а следовательно, и потен-



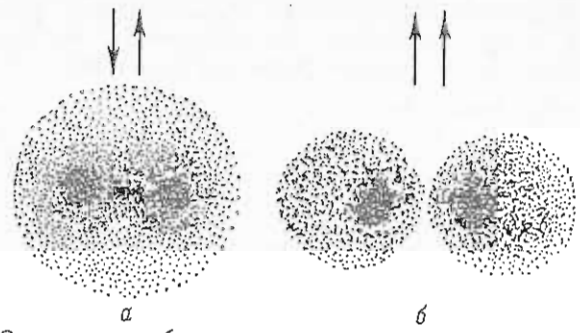



Рис. 1.32. Электронные облака атомов водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов:

*а* – антипараллельные спины, атомы соединяются в молекулу; *б* – параллельные спины, атомы отталкиваются

циальную энергию системы – возникает химическая связь *. Следовательно, образование химической связи объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между атомными ядрами.

На рис. 1.32 показано распределение электронной плотности в системе, состоящей из двух атомных ядер и двух электронов, вычисленное при помощи волновых функций (1.49) и (1.50) (напомним, что плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции). Участки с большей плотностью электронного облака на рис. 1.32 более темные. Так как волновые функции электронов с антипараллельными спинами складываются, то плотность электронного облака между ядрами возрастает, в этом случае говорят, что электронные облака (точнее, волновые функции) *перекрываются* друг друга.

Перекрывание электронных облаков нельзя рассматривать как простое наложение электронного облака одного изолированного атома на электронное облако другого изолированного атома. Поскольку при образовании химической связи волновые функции складываются, электронная плотность между атомами, определяемая величиной $\psi^2$, будет больше суммы плотностей электронных облаков изолированных атомов для тех же расстояний от ядра. При образовании химической связи электронные облака как бы вытягиваются навстречу друг другу.

Наоборот, в системе, содержащей электроны с параллельными

* Точные расчеты показывают, что при образовании связи кинетическая энергия электронов несколько увеличивается, но по абсолютной величине это увеличение меньше убыли потенциальной энергии. Можно доказать, что в системе, в которой действуют кулоновские силы, средняя кинетическая энергия частиц $T$ всегда составляет ровно половину абсолютной величины средней потенциальной энергии их взаимодействия $U$. Это важное положение называется теоремой вириала. Из нее следует, что $\Delta U = -2\Delta T$ и $\Delta E = -\Delta T$.

спинами, плотность электронного облака между атомами снижается до нуля – электроны выталкиваются из пространства между ядрами, и химической связи не возникает.

Квантово-механический расчет молекулы водорода, выполненный впервые Гейтлером и Лондоном с помощью приближенной функции (1.49), в дальнейшем неоднократно осуществлялся другими учеными, которые использовали более сложные выражения для волновой функции (принимались во внимание деформация электронных оболочек атомов, отталкивание электронов и др.). В последних работах достигнуто совпадение рассчитанной величины энергии системы $E_0$ с экспериментальным значением в пределах 0,001%. В расчетах, проводимых с помощью мощных ЭВМ, использовали выражения для волновой функции (1.43), содержащие около 100 членов.

Таким образом, несмотря на невозможность точного решения уравнения Шредингера, использование приближенных методов позволяет провести расчет для молекулы водорода с весьма высокой точностью.

Методами квантовой химии точно рассчитаны энергии многих других молекул. Развитие квантовой химии в значительной мере определяется прогрессом вычислительной техники, так как при одинаковой точности расчета затраты машинного времени растут приблизительно пропорционально $n^4$, где $n$ – число электронов в рассматриваемой молекуле.

Гейтлер и Лондон провели также квантово-механический расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода. Расчет показал, что третий атом не будет притягиваться, т. е. образование молекулы $H_3$ невозможно. Так было дано теоретическое обоснование важнейшего свойства ковалентной связи – *насыщаемости*. Не приводя данный расчет, поясним его результат. Присоединение третьего атома к $H_2$ не происходит, поскольку условием для перекрывания электронных облаков, которое дает химическая связь, является наличие у электронов антипараллельных спинов. Спин электрона третьего атома водорода неизбежно будет совпадать по направлению со спином одного из электронов в молекуле, поэтому между третьим атомом водорода и молекулой водорода действуют силы отталкивания, подобные тем, которые появляются при сближении двух атомов водорода с параллельными спинами.

**4. Валентность атомов. Метод валентных связей.** Гейтлер и Лондон рассмотрели также взаимодействие двух атомов Не. В этой системе невозможно образование химической связи, так как в ней имеются две пары электронов с одинаковыми спинами. Каждый электрон в системе Не – Не имеет «соседа» в том же квантовом состоянии, поэтому два атома Не не образуют устойчивую молекулу.

Электронное строение атома Не может быть выражено схемой, представленной на рис. 1.33, которая показывает, что два электрона находятся в одной квантовой ячейке. Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну орбиталь, называют *спаренными*.



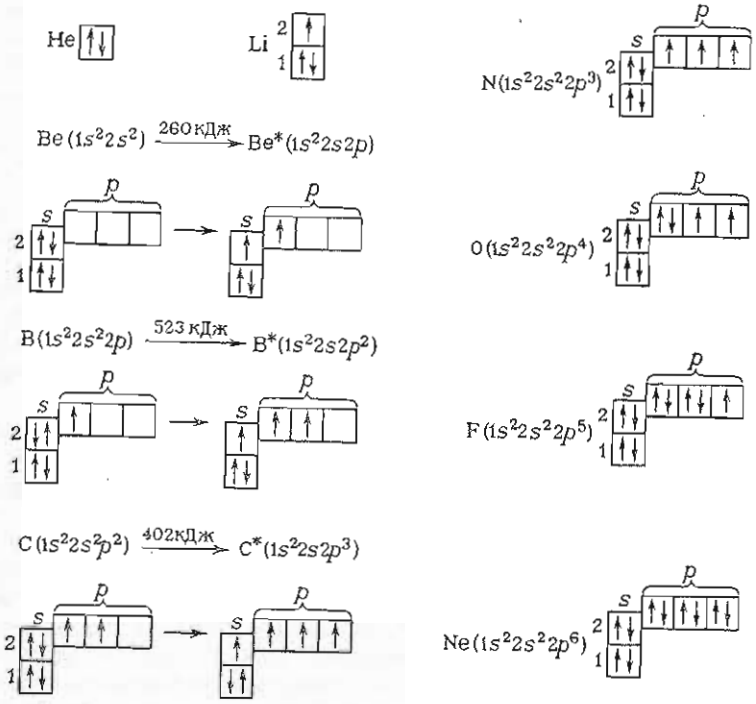



Рис. 1.33. Распределение электронов в атомах гелия и элементов второго периода по орбиталям (квантовым ячейкам)

Согласно представлениям Гейтлера и Лондона, водород способен к образованию молекулы $H_2$ потому, что в его атоме имеется один неспаренный электрон, а гелий не может образовать молекулу $He_2$ ввиду того, что оба электрона в атоме Не являются спаренными.

Далее рассмотрим взаимодействие двух атомов Li. Электронное строение атома лития ($1s^22s$) таково (см. рис. 1.33), что в этом атоме имеется один неспаренный $2s$-электрон, поэтому за счет спаривания таких одиночных $s$-электронов можно ожидать образования молекулы $Li_2$, аналогичной молекуле $H_2$. Действительно, молекула $Li_2$ существует. Энергия связи в молекуле $Li_2$ (1,03 эВ) приблизительно в четыре раза меньше энергии связи в молекуле $H_2$ (4.48 эВ). Это обусловлено наличием около ядра лития первого электронного слоя, из-за чего связь Li – Li значительно более длинная (267 пм), чем связь H–H (74 пм); кроме того, две пары электронов первого слоя в молекуле $Li_2$ сильно экранируют ядра и отталкиваются друг от друга. Все это приводит к значительному ослаблению связи Li – Li.

Распространяя приведенные рассуждения на другие системы, можно показать, что химическая связь образуется в тех случаях, когда взаимодействуют два атома, имеющие неспаренные электроны. Тогда становится возможным перекрывание электронных облаков (точнее, волновых функций) неспаренных электронов, в результате чего между атомами создается зона повышенной электронной плотности, обусловливающая химическую связь. Очевидно, если в атоме имеется $n$ неспаренных электронов, то этот атом может образовать химические связи с $n$ другими атомами, содержащими по одному неспаренному электрону. Поэтому, согласно представлениям Гейтлера и Лондона, валентность элемента равна числу неспаренных электронов, которые имеются в его атоме. Таким образом, квантово-механические расчеты Гейтлера и Лондона дали теоретическое обоснование предположению о том, что химическая связь обусловлена парой электронов.

Исходя из изложенных представлений, определим валентность элементов второго периода периодической системы.

Литий, как уже указывалось, имеет один неспаренный электрон, поэтому его валентность равна единице.

Бериллий, как видно из рис. 1.33, в основном состоянии не имеет неспаренных электронов, поэтому его валентность равна нулю. Однако при передаче атому бериллия некоторого количества энергии (260 кДж/моль) он переходит в возбужденное состояние, в котором имеется два неспаренных электрона, т. е. атом бериллия проявляет валентность, равную двум. Затраты энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химической связи (напомним, что энергия одинарной связи имеет значение порядка 400 кДж).

Бор в основном состоянии имеет один неспаренный $2p$-электрон и, значит, атом бора имеет валентность, равную единице. Однако одновалентное состояние для бора не характерно, поскольку при не очень большом энергетическом воздействии атом переходит в возбужденное состояние (см. рис. 1.33); в этом состоянии его валентность равна трем.

У углерода электронное строение атома соответствует распределению электронов по орбиталям, в котором, согласно правилу Хунда, имеются два одиночных электрона. Однако валентность два для углерода не характерна *, поскольку сравнительно легко осуществляется переход его атома в возбужденное состояние, в котором его валентность равна четырем (см. рис. 1.33). Так же, как и для атома Be и B, энергия возбуждения атома углерода компенсируется энергией образования двух дополнительных химических связей.

* Как показано ниже, в молекуле CO углерод не двухвалентен.



Азот в основном состоянии в соответствии с правилом Хунда имеет три одиночных $p$-электрона (см. рис. 1.33), поэтому его валентность равна трем. Следует отметить, что этот азот не проявляет валентность, равную пяти. Для этого потребовалось бы переведение электронов на более высокий энергетический уровень (третий), а это сопряжено с такой затратой энергии, которая не может быть компенсирована энергией какой-либо химической связи азота с другим атомом. Поэтому азот в отличие от других элементов V группы не образует соединений $NCl_5$, $NBr_5$ и т. п.

Кислород, как следует из рис. 1.33, проявляет валентность, равную двум.

Фтор имеет только один неспаренный электрон, поэтому он одновалентен.

У неона электронное строение атома и распределение электронов по орбиталям таковы, что в его атоме нет неспаренных электронов. Подобно гелию неон не образует молекул с другими атомами; его валентность равна нулю. Для перевода атома Ne в возбужденное состояние необходима очень большая энергия, так как возбуждение сопряжено с переходом электронов на более высокий энергетический уровень.

Проведенный выше обзор валентности элементов второго периода периодической системы позволяет понять причину отличия этих элементов от других. Особенно сильно это отличие выражено у трех элементов – азота, кислорода и фтора. Кроме особенностей, обусловленных малым радиусом атомов и ионов, отличия данных элементов связаны также с тем, что их внешние электроны находятся на втором слое, в котором имеются только четыре орбитали. Поэтому данные элементы не могут проявлять высокие валентности (больше 4), которые известны для их аналогов.

Представления Гейтлера и Лондона о механизме образования химической связи оказались чрезвычайно плодотворными и послужили основой для объяснения и приближенного расчета связи в более сложных молекулах. Эти представления легли в основу теории химической связи, получившую название *метода валентных связей* (сокращенное обозначение метод ВС). Значительный вклад в создание и развитие метода валентных связей внесли физикохимики Слэтер и Полинг (США).

Основные положения метода валентных связей следующие.

1. Единичную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащими двум атомам. При этом происходит перекрывание волновых функций электронов и между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью, что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, т. е. к образованию связи.

2. Связь располагается в том направлении, в котором воз-

можность перекрывания волновых функций электронов, образующих связь, наибольшая. Это означает, что угол между связями в молекулах должен быть близок к углу между образующими связи электронными облаками.

3. Из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

Исходя из этих положений метод валентных связей дает теоретическое обоснование направленности химической связи.

**5. Направленность ковалентной связи.** Как указано выше, ковалентная связь имеет направленность. Квантово-механическое объяснение направленности ковалентной связи основано на учете формы различных орбиталей. Здесь отметим, что атомы элементов второго и последующих периодов можно рассматривать как состоящие из остова, содержащего внутренние электронные слои, и внешних (валентных) электронов, которые вносят основной вклад в образование химической связи. Поэтому далее при описании строения молекул принимаем во внимание только орбитали валентных электронов.

Рассмотрим молекулы $H_2O$ и $NH_3$.

Молекула $H_2O$ образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных *p*-электрона, которые занимают две орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют 1*s*-электроны. Угол между связями, образованными *p*-электронами, должен быть близок к углу между орбиталями *p*-электронов, т. е. к 90°. Таким образом, метод валентных связей объясняет угловую форму молекулы $H_2O$. В действительности угол между связями в $H_2O$ несколько больше 90°, он равен 104,5° (рис. 1.34*а*). Разница обусловлена рядом причин, главной из которых является участие в образовании связи также *s*-электронов атома кислорода (это подробно рассмотрено ниже).

Аналогично может быть найдена структура молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных *p*-электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Очевидно, что в соответствии с требованиями метода валентных связей три связи N–H должны располагаться под углами друг к другу, близкими к 90°. Молекула $NH_3$ должна иметь форму пирамиды с атомом азота в вершине (см. рис. 1.34*б*). Экспериментальное значение угла между связями в молекуле $NH_3$ равно 107,3°. Отличие действительного значения угла от приведенного на схеме обусловлено теми же причинами, что и для молекулы $H_2O$. Влияние побочных факторов уменьшается при возрастании размера атома. В соединениях $PH_3$, $AsH_3$ и $SbH_3$ углы между связями составляют соответственно 93,3, 91,8 и 91,3°.

Таким образом, связи, образованные *p*-орбиталями, располагаются под углом 90° друг к другу (если не принимать во внимание влияние других факторов).



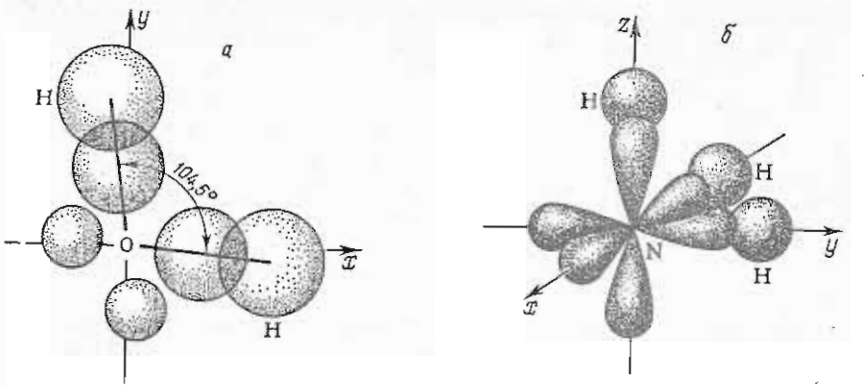



Рис. 1.34. Перекрывание атомных орбиталей при образовании молекул $H_2O$ (*а*) и $NH_3$ (*б*)

Более сложная зависимость имеет место при образовании связей атомом углерода. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами – одним *s*-электроном и тремя *p*-электронами. В соответствии с этим можно ожидать, что атом углерода должен образовывать три связи, направленные под углом 90° друг к другу (*p*-электроны), и одну связь, образованную *s*-электроном, направление которой может быть произвольным, поскольку *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию. Связи, образованные *p*-электронами, должны быть более прочными, чем связь, образованная *s*-электроном, так как в отличие от *s*-орбиталей *p*-орбитали имеют вытянутую от ядра форму и сильнее перекрывают орбитали других атомов, образующих связь с углеродом. Вместе с тем установлено, что все связи атома углерода равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет 109,5°).

Теоретическое объяснение этого факта было предложено Слэтером и Полингом. Они показали, что при качественном рассмотрении и расчете химической связи несколько различных орбиталей, не очень сильно отличающихся по энергии, можно заменить тем же числом одинаковых орбиталей, называемых *гибридными*.

Квантовый расчет, показывающий, что орбитали с различной симметрией в свободном атоме при образовании химической связи принимают одинаковую форму, называется *гибридизацией атомных орбиталей*. Часто термином «гибридизация» обозначают расположение электронных облаков в молекуле, соответствующее данному приближенному расчету. Волновая функция гибридной орбитали составляется из волновых функций валентных электронов, умноженных на некоторые коэффициенты. Так, волновые

функции гибридных орбиталей атома углерода, участвующие в образовании четырех связей, выражают четырьмя соотношениями вида

$$\psi_{\text{гибр}} = a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z},$$

которые отличаются значениями коэффициентов $a$, $b$, $c$, $d$. Гибридизация двух орбиталей $\psi_1$ и $\psi_2$ приводит к получению гибридных волновых функций

$$\psi_{\text{гибр}(1)} = 1/\sqrt{2}(\psi_1 + \psi_2), \quad \psi_{\text{гибр}(2)} = 1/\sqrt{2}(\psi_1 - \psi_2).$$

На рис. 1.35 показано соответствующее этим формулам построение гибридных волновых функций («–» и «+» означают знаки $\psi$-функции). При наложении составляющих волновых функций $\psi_1$ и $\psi_2$ с одинаковым знаком функций $\psi_1$ и $\psi_2$ абсолютное значение суммарной $\psi$-функции возрастает; если знаки разные, то в результате вычитания абсолютное значение суммарной $\psi$-функции уменьшается. Поэтому гибридные волновые функции имеют небольшое значение в одном направлении от ядра и большое – в противоположном направлении. Следовательно, гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от атомного ядра, что обусловливает гораздо более сильное перекрывание таких орбиталей орбиталями электронов, принадлежащих другим атомам, чем перекрывание орбиталей негибридизованных $s$- и $p$-электронов. В соответствии с третьим положением метода валентных связей это приводит к образованию более устойчивых молекул, чем при перекрывании негибридизованных орбиталей.

Четыре гибридные орбитали атома углерода расположены под углом 109,5° друг к другу, они направлены к вершинам тет-

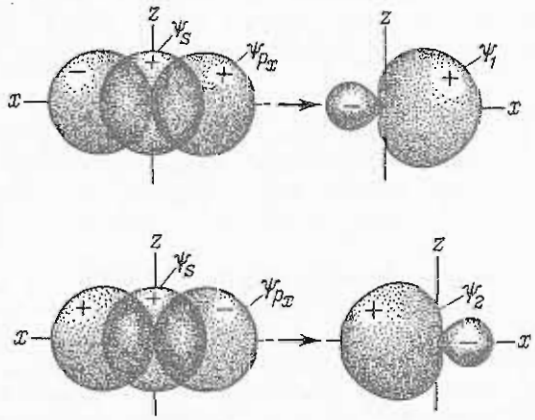
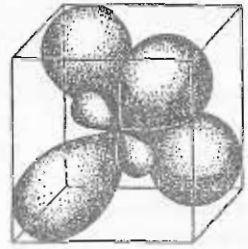



Рис. 1.35. Построение $sp$-гибридных орбиталей из $s$- и $p$-орбиталей



Рис. 1.36. Пространственное расположение гибридных орбиталей атома углерода



раэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 1.36); ребрами тетраэдра являются диагонали сторон изображенного на рисунке куба. Таким образом, при образовании соединений различные орбитали валентных электронов атома углерода (одна $s$-орбиталь и три $p$-орбитали) превращаются в четыре одинаковые гибридные $sp^3$-орбитали. Этим объясняется равноценность четырех связей углеродного атома в соединениях $CH_4$, $CCl_4$, $C(CH_3)_4$ и других и их направленность под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу.

Гибридизация атомных орбиталей характерна не только для соединений углерода. Представление о гибридизации необходимо использовать всегда при объяснении образования связей за счет электронов, которые в атомах принадлежат к разным орбиталям, не очень сильно отличающимся по энергии (значительное различие энергии электронов препятствует гибридизации).

Ниже рассмотрены основные типы гибридизации $s$- и $p$-орбиталей.

Гибридизация одной $s$- и одной $p$-орбитали ($sp$-гибридизация). Такой тип гибридизации реализуется при образовании галогенидов бериллия, цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в основном состоянии имеют во внешнем слое два спаренных $s$-электрона. При возбуждении один $s$-электрон переходит в $p$-состояние, таким образом, получаются два неспаренных электрона ($s$- и $p$-электроны). При образовании химической связи эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные орбитали ($sp$-орбитали), направленные под углом 180° друг к другу, т. е. две связи имеют противоположные направления (см. рис. 1.35). Экспериментальное определение структуры молекул $BeГ_2$, $ZnГ_2$, $CdГ_2$, $HgГ_2$ (Г – галоген) показало, что эти молекулы являются линейными и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.

Гибридизация одной $s$- и двух $p$-орбиталей ($sp^2$-гибридизация). Такая гибридизация имеет место при образовании соединений бора. Как уже указывалось, возбужденный атом бора имеет три неспаренных электрона – один $s$-электрон и два $p$-электрона. Из трех орбиталей образуются три эквивалентные $sp^2$-орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 1.37). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как галогениды $BГ_3$, триметилбор $B(CH_3)_3$, борная кислота $B(OH)_3$, имеют плос-

кое строение; три связи бора в указанных молекулах имеют одинаковую длину и расположены под углом 120° друг к другу.

Гибридизация одной *s*- и трех *p*-орбиталей ($sp^3$-гибридизация). Как уже указывалось, таким типом гибридизации объясняется валентность атома углерода. Образование $sp^3$-гибридных связей характерно также для аналогов углерода – кремния и германия; связи, образуемые этими атомами, также имеют тетраэдрическую направленность.

Выше отмечалось, что валентные углы в молекулах $H_2O$ и $NH_3$ не точно соответствуют расположению *p*-орбиталей и это обусловлено некоторым вкладом *s*-электронов в образование химической связи. Такой вклад есть не что иное, как гибридизация. Электронное строение молекул воды и аммиака выражается схемами, показанными на с. 91. Четыре пары электронов в этих молекулах занимают четыре орбитали, которые близки к гибридным. Отличие валентных углов от тетраэдрических объясняется тем, что гибридизация в данном случае неполная.

Существенно, что пары электронов, не образующие химических связей (неподеленные пары) в молекулах $NH_3$ и $H_2O$, занимают орбитали, близкие к $sp^3$-гибридным. Это объясняет многие свойства $H_2O$ и $NH_3$, в частности, большой дипольный момент этих молекул.

Вклад неподеленной пары в дипольный момент молекулы можно показать сравнением величин $\mu$ для $NH_3$ и $NF_3$. Структура этих молекул аналогична. Связь N–F более полярна, чем связь N–H (см. рис. 1.25). Принимая это во внимание, можно было бы ожидать, что $\mu(NF_3)$ больше, чем $\mu(NH_3)$. Однако в действительности наблюдается обратное: $\mu(NH_3) = 4{,}44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а $\mu(NF_3) = 0{,}72 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Данный факт объясняется тем, что направление дипольного момента связей N–H и N–F различное, в первом случае атом азота заряжен отрицательно, во втором – положительно. В молекуле $NH_3$ суммарный дипольный момент связей и дипольный момент неподеленной пары имеют одинаковое направление, они складываются, в $NF_3$ направление этих дипольных моментов противоположное и они вычитаются. Вследствие этого молекула $NF_3$ имеет небольшой дипольный момент.

Помимо рассмотренных примеров гибридизации орбиталей возможны и другие типы гибридизации, в частности, гибридизация с участием *d*-орбиталей (см. разд. 2.7).

б. Одинарные, двойные и тройные связи. Рассмотрим химические связи в молекуле $N_2$.

Атом азота, обладающий электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$, имеет три *p*-орбитали, расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях – по осям *x*, *y* и *z*. Предположим, что два атома азота приближаются друг к другу, двигаясь



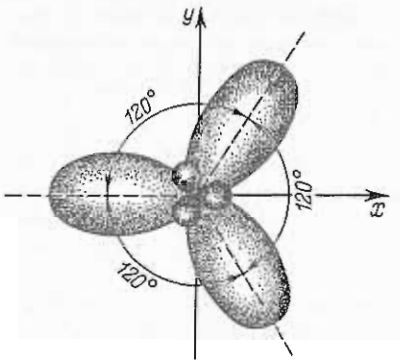



Рис. 1.37. Расположение электронных облаков при $sp^2$-гибридизации

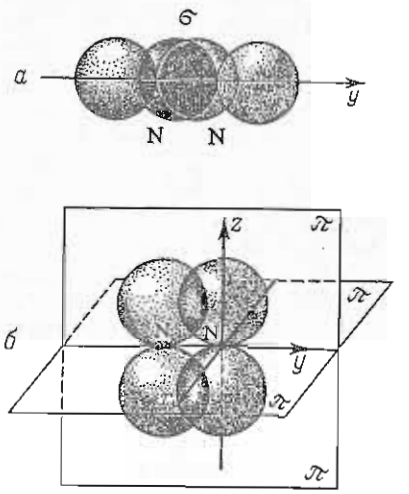



Рис. 1.38. Схема образования σ-связей (*а*) и π-связей (*б*) в молекуле $N_2$

по оси *y*. Тогда при достаточном сближении две $2p_y$-орбитали перекрываются, образуя общее электронное облако, которое располагается вдоль оси, соединяющей ядра атомов (рис. 1.38). Ковалентная связь, образованная электронным облаком с максимальной плотностью на линии, соединяющей центры атомов, называется *σ-связью.*

Посмотрим, что происходит с другими неспаренными электронами атомов азота при их сближении. На рис. 1.38 представлены волновые функции $2p_z$-электронов атомов азота. Их орбитали также перекрываются. Но в отличие от прямого перекрывания орбиталей при образовании σ-связи, здесь происходит боковое перекрывание. В результате образуются две области перекрывания, которые расположены по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов, при этом плоскость, проходящая через оси *z* и *y*, является плоскостью симметрии областей перекрывания. Ковалентная связь, образованная электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называется *π-связью.*

Очевидно, что два $2p_x$-электрона атомов азота образуют вторую π-связь, которая расположена около плоскости, проходящей через оси *y* и *x*.

Таким образом, в молекуле азота имеются три химические связи, однако эти связи неодинаковы: одна из них σ-связь, а две другие – π-связи.

Кроме σ-и π-связей, известны также δ-связи, которые образуются в результате перекрывания всех лепестков *d*-орбиталей (рис. 1.39). Такие связи встречаются редко, только в некото-

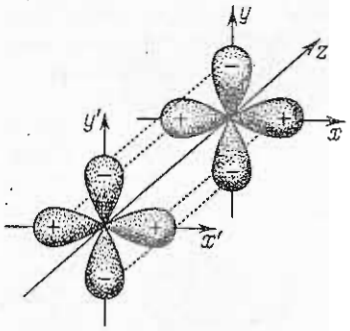
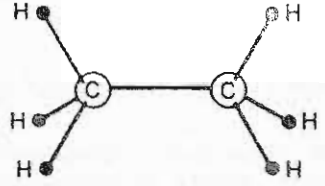



Рис. 1.39. Схема образования δ-связи.
Для большей ясности орбитали отодвинуты друг от друга, а направление их перекрывания показано точечным пунктиром, «+» и «−» знаки волновой функции

рых соединениях, в молекулах которых расположены рядом атомы *d*-элементов. Например, δ-связь имеется в ионе $(Re_2Cl_8)^{2-}$ между двумя атомами Re.

Рассмотрим химическую связь в некоторых соединениях углерода.

В молекуле этана $C_2H_6$




четыре связи атомов углерода образованы гибридными $sp^3$-орбиталями, которые расположены под углом 109,5° друг к другу. Все связи в молекуле $C_2H_6$ одинарные, все они являются σ-связями.

Электронное облако σ-связи, расположенное вдоль оси, соединяющей центры атомов, имеет цилиндрическую симметрию относительно этой оси. При повороте одного из атомов вокруг данной оси распределение электронной плотности в σ-связи не изменится, т. е. не происходит деформирования и разрыва данной связи. Изложенное объясняет хорошо известный химикам факт свободного вращения атомов вокруг связи С–С, что объясняет отсутствие *цис-транс*-изомерии у производных этана и других органических соединений с одинарной связью между атомами углерода.

Иные связи в молекуле этилена $C_2H_4$. Рассмотрение возможных вариантов образования связей в данной молекуле показывает, что наибольшее перекрывание орбиталей, а следовательно, система с наименьшей потенциальной энергией, возникает, когда одна *s*-орбиталь и две *p*-орбитали атомов углерода образуют три $sp^2$-гибридные орбитали, а третья *p*-орбиталь остается «чистой» *p*-орбиталью.

При $sp^2$-гибридизации электронные облака располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Эти гибридные орбитали образуют три σ-связи – одну связь С–С и две связи



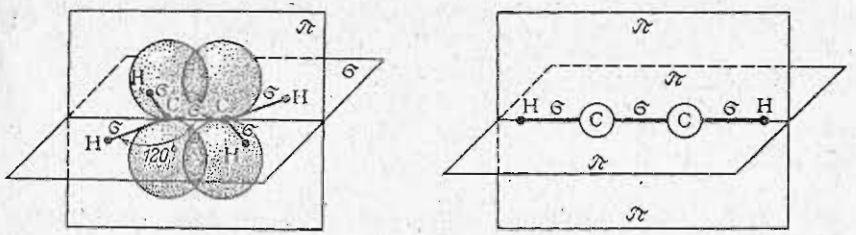



Рис. 1.40. Схема образования химических связей в молекуле $C_2H_4$

Рис. 1.41. Схема образования химических связей в молекуле $C_2H_2$

С–Н, которые лежат в одной плоскости под углами 120° друг к другу.

Схема образующихся связей в молекуле $C_2H_4$ представлена на рис. 1.40.

Экспериментальное исследование показывает, что молекула $C_2H_4$ действительно имеет плоское строение. Очевидно, что оставшиеся негибридизованные *p*-орбитали атомов углерода образуют π-связь.

Из-за стремления электронов разных связей отталкиваться друг от друга π-связь расположится в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат σ-связи. Такое расположение связей отвечает минимальной энергии молекулы, т. е. устойчивому ее состоянию.

Из одной σ-связи и одной π-связи между атомами углерода формируется *двойная связь* С=С.

Таким образом, в молекуле этилена две связи между атомами углерода неодинаковы: одна из них σ-связь, другая – π-связь. Это объясняет особенности двойной связи в органических соединениях. Перекрывание орбиталей при образовании π-связи между атомами углерода меньше, и зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер, чем при образовании σ-связи. Поэтому π-связь менее прочна, чем σ-связь. Ввиду меньшей прочности π-связи между атомами углерода по сравнению с σ-связью энергия двойной связи С=С меньше удвоенной энергии одинарной связи С–С (см. табл. 1.6), поэтому образование из двойной связи двух одинарных σ-связей приводит к выигрышу энергии, что и объясняет ненасыщенный характер органических соединений с двойной связью.

В отличие от σ-связи π-связь не обладает цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей центры атомов. Поэтому поворот одного из атомов вокруг данной оси приведет к изменению конфигурации электронных облаков. Как видно из

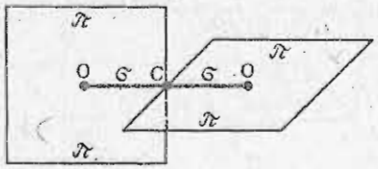



Рис. 1.42. Схема образования химических связей в молекуле $CO_2$

рис. 1.40, при повороте атома на 90° π-связь разорвется (σ-связь при этом останется без изменений). Поскольку разрыв π-связи требует значительной затраты энергии, свободное вращение вокруг связи C=C в молекуле $C_2H_4$ невозможно, что проявляется в существовании *цис-транс*-изомерии производных этилена.

На рис. 1.41 схематически изображено расположение связей в молекуле ацетилена HC≡CH. В данной молекуле только две орбитали углеродного атома образуют гибридные орбитали – происходит *sp*-гибридизация. Две *sp*-гибридные орбитали расположены под углом 180° друг к другу; они образуют одну σ-связь между атомами углерода и две σ-связи C–H. Молекула $C_2H_2$ имеет линейную структуру. Две *p*-орбитали атома углерода, оставшиеся негибридизованными, располагаются под углом 90° друг к другу.

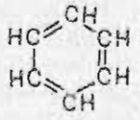
Эти орбитали образуют две π-связи между атомами углерода, электронные облака которых располагаются около двух взаимно перпендикулярных плоскостей.

В итоге одна σ-связь и две π-связи между атомами углерода формируют *тройную связь* C≡C.

*sp*-Гибридизация осуществляется также при образовании молекулы диоксида углерода $CO_2$ (рис. 1.42).

Две *sp*-гибридные орбитали углерода образуют две σ-связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибридизованными *p*-орбитали углерода формируют с двумя *p*-орбиталями атомов кислорода π-связи, которые располагаются в плоскостях, перпендикулярных друг к другу. Изложенное объясняет линейное строение молекулы $CO_2$.

Рассмотрим химическую связь в молекуле бензола:



В данной молекуле каждый атом углерода соединен с тремя атомами – двумя атомами C и одним атомом H.

Как и при образовании молекулы этилена, в которой атомы углерода имеют трех соседей, в данном случае происходит



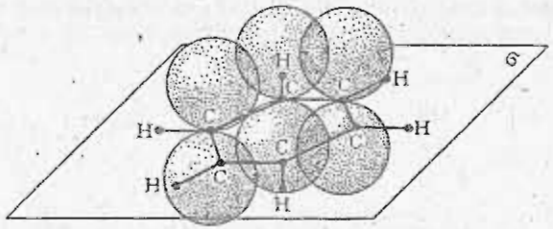



Рис. 1.43. Схема образования химических связей в молекуле $C_6H_6$. Чтобы не загромождать чертеж, показаны только три *p*-орбитали

$sp^2$-гибридизация. Три гибридные орбитали образуют три σ-связи – две с атомами C и одну с H, которые располагаются в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Этим объясняется плоское строение молекулы $C_6H_6$, имеющей форму правильного шестиугольника. Орбитали негибридизованных *p*-электронов в $C_6H_6$, так же, как и в $C_2H_4$, расположены перпендикулярно плоскости молекулы. На рис. 1.43 изображены поверхности волновых функций *p*-электронов атомов углерода в молекуле бензола. Как видно, каждая *p*-орбиталь перекрывается с двух сторон с другими *p*-орбиталями. π-Связи одинаково связывают все углеродные атомы, при этом нельзя указать, каким атомам принадлежит каждая из трех пар электронов, образующих π-связи в молекуле $C_6H_6$, т. е. в данной молекуле π-связи являются *делокализованными*.

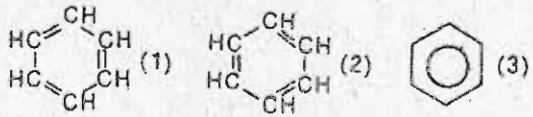
Вследствие движения электронов в молекуле $C_6H_6$ около всех углеродных атомов энергия электронов уменьшается, следовательно, прочность связи увеличивается. Это объясняет сравнительно малую реакционную способность бензола, который значительно менее склонен к реакциям присоединения, чем этилен и другие непредельные углеводороды.

Делокализацией электронов в бензольном кольце объясняются также свойства производных бензола. Замещающая один из атомов водорода в молекуле $C_6H_6$ какая-либо группа оказывает сильное влияние на вероятность введения следующего заместителя в одно из возможных положений бензольного кольца – *орто*, *мета* или *пара*.

Благодаря делокализации валентных электронов производные бензола образуют сравнительно устойчивые свободные радикалы, подобные трифенилметилу (см. разд. 2.1).

Так как π-связи в молекуле $C_6H_6$ делокализованы, ясно, что структурная формула с двойными связями не отражает реального электронного строения этой молекулы. Истинное строение молекулы $C_6H_6$ является промежуточным между двумя вариантами,

выражаемыми формулами (1а) и (1б), поэтому было предложено изображать строение молекул $C_6H_6$ формулой (2):



(1) (2) (3)

[в формуле (2) кружок показывает делокализованную π-связь, обозначения атомов углерода и водорода принято не указывать].

О том, что связи в молекуле $C_6H_6$ по своему характеру являются промежуточными между одинарными и двойными, свидетельствует их длина, равная 140 пм, лежащая между длинами одинарной и двойной связей, составляющими соответственно 154±2 и 134±2 пм (рис. 1.44).

Формирование делокализованных электронных пар характерно не только для молекулы бензола, но и для молекул многих других органических соединений, в углеводородной цепи которых расположенные рядом атомы углерода имеют электроны, не участвующие в образовании σ-связи.

Как уже отмечалось, ни первая (1а), ни вторая (1б) структурные формулы (*валентные схемы*) бензола не отвечают действительному строению его молекулы. Это означает, что ни волновая функция $\psi_1$, ни волновая функция $\psi_2$, которые соответствуют локализованным связям, т. е. формулам (1а) и (1б), не описывает молекулу бензола, характеризующуюся наличием делокализованных π-связей. Лучшим приближением будет линейное сочетание $\psi_1$ и $\psi_2$, предполагающее равенство длин всех связей:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \qquad (1.51)$$

Так как предельные структуры (1а) и (1б) получаются при перестановке одинарных и двойных связей, то $c_1 = c_2$. Функции $\psi$ соответствует меньшее значение энергии, чем для $\psi_1$ и $\psi_2$, т. е. $\psi$ – это приближение к результатам точного решения уравнения Шредингера.

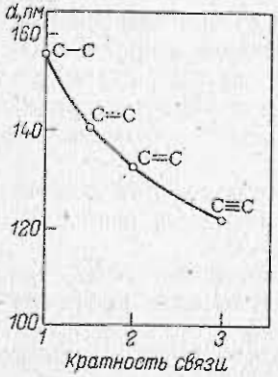



Рис. 1.44. Зависимость между длинами связей и их кратностью в молекулах этана (C–C), этилена (C=C), ацетилена (C≡C) и бензола (C⋯⋯C)



Результат окажется еще более точным, если помимо этих двух валентных схем учитывать еще возможные три схемы (структурные формулы Дьюара):



(3) (4) (5)

В этом случае смешанная волновая функция примет вид:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5, \qquad (1.52)$$

где $\psi_3$, $\psi_4$ и $\psi_5$ – волновые функции структур с диагональными связями.

Очевидно, что $c_3 = c_4 = c_5$, т. е. в формуле (1.52) коэффициенты имеют лишь два значения. Правда, энергия электронных состояний, отвечающих структурам (3), (4) и (5), выше, чем структур (1а) и (1б) (так как в структурах Дьюара одна из π-связей слабее остальных). Поэтому их вклад в величину $\psi$ меньше, чем вклад первых двух структур. Это означает, что в первом приближении можно не принимать во внимание $\psi_3$, $\psi_4$ и $\psi_5$, ограничиваясь $\psi_1$ и $\psi_2$. Подобный метод объяснения и расчета химической связи в молекулах получил название *метода наложения валентных схем (теории резонанса)*. В этом методе используют волновые функции вида

$$\psi = \Sigma c_i\psi_i,$$

причем каждое слагаемое $\psi_i$ отвечает определенному расположению связей в молекуле. С помощью вариационного метода можно вычислить энергию молекулы. Коэффициент $c_i$ при каждой волновой функции $\psi_i$ имеет тем большее значение, чем меньше энергия соответствующей ей структуры.

Метод наложения валентных схем, использующий различные варианты выражения волновой функции электронов в молекуле, например для $C_6H_6$ – менее точный вариант (1.51) и более точный (1.52), является лишь математическим приемом. Истинное распределение электронной плотности в молекуле, находящейся в данном энергетическом состоянии, вполне определенное и единственное, никаких изменений в нем не происходит. Поэтому неправильно было бы считать, что бензол содержит смесь молекул, находящихся в пяти различных состояниях, или что структура молекул, определяющая свойства этого соединения, является наложением (резонансом) пяти реально существующих структур.

Проведение расчетов для сложных молекул с помощью метода валентных схем сопряжено с большими математическими и вычислительными трудностями. При числе делокализованных электронов в молекуле, равном $n$, число независимых валентных схем, которые следует учитывать в расчете, составит

$$n! \Big/ \left[\frac{n}{2}!\left(\frac{n}{2}+1\right)!\right].$$

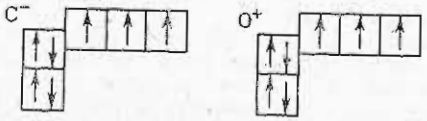
Например, число валентных схем для молекул нафталина $C_{10}H_8$ и антрацена $C_{14}H_{10}$ соответственно равно 42 и 429.

Вычисления для таких молекул очень сложны и могут быть выполнены только при большом числе допущений, что резко снижает достоверность полученных результатов.

В период развития теории резонанса (40-е и 50-е годы) некоторые химики без каких-либо квантово-механических обоснований выбирали из набора валентных схем те, которые, как им казалось, более соответствуют свойствам данного вещества, и утверждали, что химическое поведение вещества определяется данной структурой. Естественно, что для объяснения различных реакций одного и того же вещества приходилось пользоваться разными валентными схемами, что приводило к путанице и недоразумениям.

Делокализованные связи гораздо проще объясняет метод молекулярных орбиталей (см. ниже) без использования представлений о наложении различных валентных схем.

7. Донорно-акцепторная связь. Рассмотрим химическую связь в молекуле оксида углерода CO. Распределение электронов в возбужденном атоме углерода таково, что между атомами C и O возможно образование двух химических связей, поскольку в атоме кислорода имеются два неспаренных электрона. Однако при переходе одного электрона от кислорода к углероду в образовавшихся ионах $C^-$ и $O^+$ будет по три неспаренных электрона:




Эти ионы имеют такую же электронную конфигурацию, как атом азота (см. рис. 1.33). При соединении ионов $C^-$ и $O^+$ образуется тройная связь, аналогичная связи в молекуле $N_2$. Очевидно, что тройная связь более прочна, чем двойная; система с тройной связью обладает более низкой энергией. Выделение энергии при образовании третьей связи с избытком компенсирует ее затраты на перенос электрона от более электроотрицательного кислорода к углероду, и можно считать, что в молекуле CO, как и в $N_2$, имеется тройная связь. Поэтому физические свойства оксида углерода и азота весьма близки:

| | CO | $N_2$ |
|---|---|---|
| Длина связи | 113 | 110 |
| Силовая постоянная, Н/м | 1902 | 2296 |
| Энергия ионизации, эВ | 14,1 | 15,6 |
| Энергия связи, кДж/моль | 1071 | 941 |
| Температура плавления, К | 66 | 63 |
| Температура кипения, К | 83 | 78 |
| Плотность в жидком состоянии, г/см³ | 0,793 | 0,796 |

Возможен несколько иной ход рассуждений, приводящий к тому же результату. Невозбужденный атом углерода имеет два неспаренных электрона, которые могут образовать две общие электронные пары с двумя неспаренными электронами атома кислорода (см. рис. 1.33). Оставшиеся в атоме кислорода два спаренных *p*-электрона могут образовать третью химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная *p*-орбиталь, которая может принять эту пару электронов.

Ковалентная связь, образованная неподеленной парой электронов, принадлежащей до образования связи одному из связываемых атомов и переходящая на свободную орбиталь другого атома, называется *донорно-акцепторной связью.* Атом, поставляющий электронную пару, называют *донором,* атом, к которому эта пара перемещается – *акцептором.*

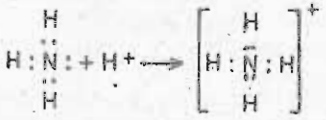


В химических формулах донорно-акцепторная связь обозначается знаками «+» и «–» у соответствующих атомов ($C^-{=}O^+$), которые показывают, что электронная пара сдвигается к одному из атомов, или стрелкой $C{\Leftarrow}O$, которая также показывает сдвиг электронной пары.

Нужно отметить, что приведенная схема образования химической связи в молекуле CO является лишь первым приближением. Переход одной электронной пары атома кислорода с удерживанием ее также атомом углерода должен был бы сделать молекулу сильно полярной. Однако дипольный момент CO очень мал, он равен $0{,}36 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. В рамках приведенной схемы это можно объяснить некоторым сдвигом образующих связь электронных пар к атому кислорода. В следующем разделе дано более точное объяснение строения молекулы CO по методу молекулярных орбиталей, также приводящее к выводу, что связь в этой молекуле тройная.

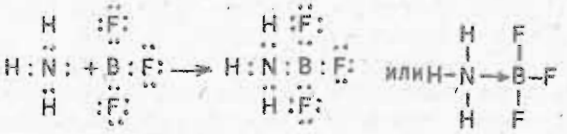
Рассмотрим еще несколько примеров молекул, содержащих донорно-акцепторную связь.

В молекуле $NH_3$ три электронные пары образуют три связи N–H, четвертая пара внешних электронов является неподеленной, она может дать связь с ионом водорода, в результате получается ион аммония $NH_4^+$:

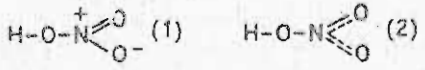


Таким образом, ион $NH_4^+$ имеет четыре ковалентных связи, т. е. азот здесь четырехвалентен. При этом все четыре связи N–H равноценны, т. е. электронная плотность равномерно распределена между ними.

Молекула аммиака может присоединять также другие частицы, способные принимать электронную пару, например $BF_3$:




В образующемся соединении азот и бор четырехвалентны. Четырехвалентный азот содержится также в азотной кислоте, формула (1) или (2):



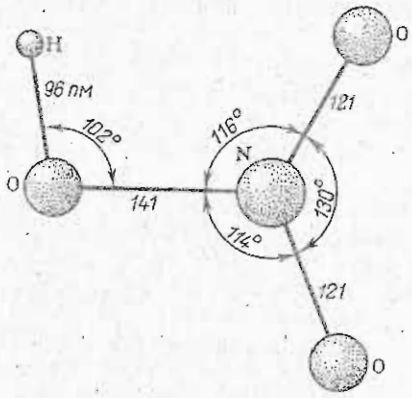
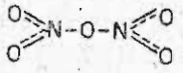



Рис. 1.45. Структура молекулы азотной кислоты

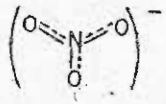
В результате перехода одного из электронов атома азота к атому кислорода в атоме азота появляются четыре неспаренных электрона, которые могут сформировать четыре химические связи. Так как атомы кислорода, связанные с атомом азота, одинаковы, то и вероятности перехода электронов к каждому из них также одинаковы. Поэтому вторая формула, показывающая, что четвертая связь делокализована и разделена поровну между двумя атомами кислорода, более точно выражает строение $HNO_3$, чем первая формула. Структура молекулы $HNO_3$ показана на рис. 1.45. Как видно, структура молекулы находится в соответствии с приведенной выше формулой: связи N⟶O имеют одинаковую длину и короче, чем связь N–O.

Молекула оксида азота(V) $N_2O_5$ в изолированном состоянии (в парах) имеет строение, аналогичное строению $HNO_3$, а именно

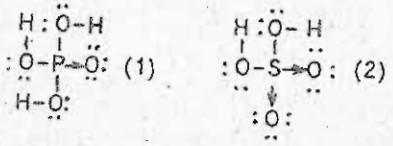


В отличие от парообразного оксида кристаллический оксид $N_2O_5$ – ионное соединение, имеющее строение $(NO_2)^+(NO_3)^-$, т. е. это нитрат нитрония. Здесь оба атома азота также четырехвалентны.

В плоском треугольном ионе $(NO_3)^-$ делокализованные $\pi$-связи равномерно распределены между всеми атомами кислорода:



Донорно-акцепторная связь реализуется также в $H_3PO_4$ и $H_2SO_4$; электронное строение этих молекул может быть описано формулами (1) и (2) соответственно:



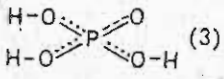
(1)



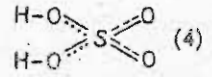
(2)



Атомы серы и фосфора в отличие от атома азота имеют во внешнем слое свободные *d*-орбитали, которые способны заполняться неподеленными электронными парами атомов кислорода. Таким образом, связи серы и фосфора с кислородом – средние между одинарными и двойными; электронное строение $H_3PO_4$ и $H_2SO_4$ лучше передают формулы (3) и (4) соответственно:

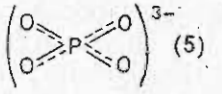


(3)

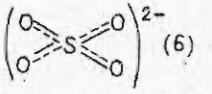


(4)

Эффективные заряды на атомах кислорода, входящих в $H_3PO_4$ и $H_2SO_4$, и вклад атомов O в образование $\pi$-связей различные для связей H–O и P–O (либо S–O); это различие показано в формулах точечным и штриховым пунктиром. В ионах $(PO_4)^{3-}$ и $(SO_4)^{2-}$, имеющих тетраэдрическое строение, $\pi$-связи равноценны, это может быть выражено структурными формулами (5) и (6):



(5)



(6)

Сказанное относится и к другим кислородсодержащим кислотам элементов третьего и следующих за ним периодов. Азот не может быть пятивалентным. Очевидно, что невозможность проявлять валентность (число ковалентных связей), равную номеру группы, характерна и для других, следующих за азотом, элементов – кислорода и фтора, что объясняется отсутствием в их внешнем электронном слое *d*-орбиталей.

8. Метод молекулярных орбиталей. Расчет строения молекул по методу валентных связей очень сложен. Кроме того, этот метод не рассматривает вклад неспаренных электронов в образование связи.

Установлено, что в процессе образования химической связи в некоторых молекулах определенную роль играют не электронные пары, а отдельные электроны. Это наиболее отчетливо видно на примере ионизированной молекулы водорода $H_2^+$, которая получается при электронной бомбардировке молекулярного водорода. Спектральные исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 108 пм, а энергия связи равна 2,65 эВ; таким образом, это довольно прочная частица. Поскольку в $H_2^+$ имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь.

Неспаренные электроны имеются во многих многоатомных частицах. К таким частицам относятся свободные радикалы (см. разд. 2.1). *Свободные радикалы* – это частицы, содержащие

неспаренные электроны. Непарный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например $\cdot CH_3$. Радикалы обладают высокой реакционной способностью.

Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах: NO, $NO_2$, $ClO_2$, $O_2$. Строение молекулы кислорода представляет особый интерес для теории химической связи.

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона (см. рис. 1.33), поэтому по методу валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов O сформируются две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле $O_2$ не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствует о том, что в молекуле $O_2$ есть два неспаренных электрона. Ряд исследователей предприняли попытки усовершенствовать метод валентных связей и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Однако более плодотворным оказался другой подход к объяснению и расчету ковалентной связи, получивший название *метода молекулярных орбиталей* (сокращенное обозначение – метод МО). Значительный вклад в его разработку внес Р. Малликен (США). В настоящее время метод МО является лучшим способом квантово-химической трактовки ковалентной связи.

Если в расчетах Гейтлера и Лондона используется волновая функция (1.48), которая описывает движение обоих электронов в молекуле $H_2$, то метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов. По этому методу находят волновые функции 1-го, 2-го, ..., $n$-го электронов в молекуле $\psi_1$, $\psi_2$, ..., $\psi_n$. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой молекулярной орбитали отвечает определенная энергия. На одной молекулярной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Обычно молекулярные одноэлектронные волновые функции выражают в виде линейных комбинаций волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот вариант метода МО сокращенно обозначают МО ЛКАО (по начальным буквам слов "линейная комбинация атомных орбиталей").

Выражение для волновой функции электрона в молекуле по методу МО ЛКАО записывается в виде

$$\psi_{MO} = c_1\varphi_{AO,1} + c_2\varphi_{AO,2} + \ldots + c_n\varphi_{AO,n}, \qquad (1.53)$$

где $\varphi_{AO}$ – волновые функции (атомные орбитали) электронов атомов, из которых образована данная молекула; $c_1$, $c_2$ ... – коэффициенты.

Может возникнуть вопрос, насколько правомерно составлять волновую функцию электрона, находящегося в молекуле, из волновых функций электронов в свободных атомах. Такое приближение не является слишком грубым по двум причинам. Во-первых, состояние электронов в молекулах не очень сильно отличается от их состояния в атомах, об этом свидетельствует сравнительно небольшое изменение энергии электронов при образовании химической связи. Так, суммарная энергия электронов для двух свободных атомов водорода равна $-2 \cdot 13{,}6 = -27{,}2$ эВ, а изменение энергии при образовании молекулы $H_2$ (энергия образования связи) составляет $-4{,}5$ эВ. Подобное соотношение характерно и для других молекул. Оно обусловлено тем, что образовавшаяся связь сравнительно мало влияет на движение электронов вблизи атомных ядер; в этой области взаимодействие электронов и ядер велико. Во-вторых, изменение электронных облаков при переходе свободных атомов в связанное состояние (молекулу) в некоторой мере учитывается подбором с помощью вариационного метода определенных значений коэффициентов $c$.



Рассмотрим в общих чертах наиболее простой вариант химического связывания, когда молекулярная орбиталь является линейной комбинацией двух атомных орбиталей одинаковых атомов. Обозначим молекулярные орбитали буквой $\psi$, а атомные $\varphi$; атомы отметим цифрами 1 и 2, тогда можно записать следующее выражение молекулярной волновой функции, составленное из атомных волновых функций:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2.$$

Применение вариационного метода приводит к уравнению:

$$c_1^2 = c_2^2 \approx 1/2,$$

которое имеет два решения

$$c_1 = c_2 \approx 1/\sqrt{2} \quad \text{и} \quad c_1 = -c_2 \approx 1/\sqrt{2}.$$

Этим значениям коэффициентов $c$ отвечают две молекулярные волновые функции:

$$\psi_1 = 1/\sqrt{2}\ (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{и} \quad \psi_2 = 1/\sqrt{2}\ (\varphi_1 - \varphi_2) \qquad (1.54)$$

Таким образом, метод молекулярных орбиталей показывает, что при связывании двух атомов в молекулу реализуются два состояния электрона – две молекулярные орбитали (им отвечают функции $\psi_1$ и $\psi_2$), одна с более низкой энергией $E_1$, а другая с более высокой энергией $E_2$. Это можно иллюстрировать энергетической диаграммой, представленной на рис. 1.46; такие диаграммы часто используют в методе МО. Квадрат (его часто заменяют кружком) около уровня энергии означает квантовую ячейку – орбиталь, которая может быть занята одним электроном или двумя электронами с противоположно направленными спинами (иногда квантовые ячейки не изображают, а непосред-

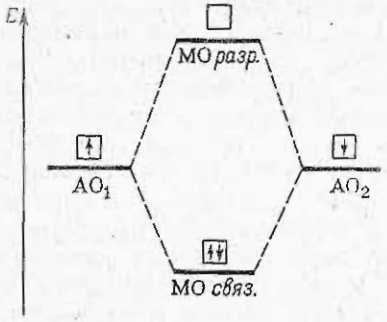



Рис. 1.46. Энергетическая диаграмма образования молекулярных орбиталей (МО) из двух атомных орбиталей (АО)

ственно на линиях, показывающих уровни энергии, ставят стрелки, символизирующие спин электронов).

Поскольку на молекулярной орбитали возможно пребывание как двух, так и одного электрона, метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов.

Если при образовании молекулы из атомов электрон займет молекулярную орбиталь $\psi_1$ с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, система перейдет в более устойчивое состояние, т. е. образуется химическая связь. Поэтому орбиталь $\psi_1$ называют *связывающей*. Переход электрона на орбиталь $\psi_2$ увеличит энергию системы, связь при этом не образуется, наоборот, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют *разрыхляющей*.

Связывающее и разрыхляющее действие электронов можно понять, если обратиться к математическим выражениям молекулярных волновых функций орбиталей. При сложении атомных волновых функций $\varphi_1$ и $\varphi_2$ волновая функция $\psi$ (а следовательно, и $\psi^2$) в пространстве между ядрами возрастает – появляется зона высокой электронной плотности, которая притягивает ядра и осуществляет химическую связь. При вычитании $\varphi_2$ из $\varphi_1$ электронная плотность между ядрами уменьшается, что усиливает их отталкивание.

Атомные орбитали могут перекрывать друг друга, как по $\sigma$-, так и по $\pi$-типу, в результате формируются молекулярные $\sigma$- и $\pi$-орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей показано схематически на рис. 1.47. Молекулярные $\sigma$-орбитали, образованные из атомных $s$-орбиталей, обозначены $\sigma_s$; $\sigma$-орбитали, полученные из атомных $p$-орбиталей, обозначены $\sigma_z$ (для двухатомных молекул принято считать ось $z$ проходящей через ядра атомов); $\pi$-орбитали, образованные из атомных $p_y$- и $p_x$-орбиталей, обозначены соответственно $\pi_y$ и $\pi_x$. Разрыхляющие орбитали отмечают звездочкой $\sigma_z^*$, $\pi_y^*$. Часто МО обозначают также, указывая после букв $\sigma$ или $\pi$ те АО, из которых образовалась молекулярная орбиталь: $\sigma 1s$, $\pi 2p_x$ и т. д. Эти обозначения более строгие, но они длиннее.

В методе МО гораздо проще, чем в методе ВС, учитывается делокализация электронов. Если для этого в методе ВС приходится применять громоздкое и не отвечающее реальной действи-



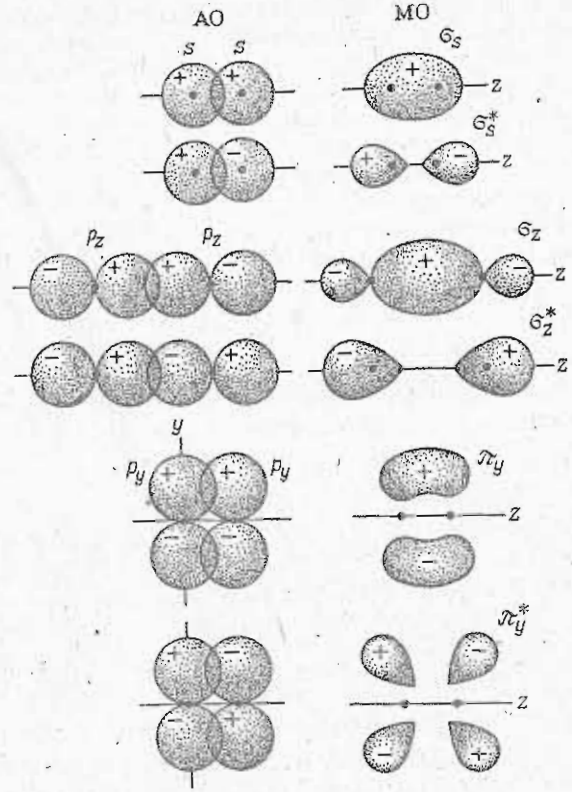



Рис. 1.47. Схема образования молекулярных орбиталей при перекрывании атомных $s$- и $p$-орбиталей («+» и «–» знаки волновой функции)

тельности построение – метод наложения валентных схем, то теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали; соответствующие им электронные облака окружают несколько атомов, что обусловливает химическую связь. Такой подход значительно упрощает расчеты.

При использовании метода МО ЛКАО электронное строение молекул обычно рассматривают, исходя из определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для системы атомных ядер, мысленно "закрепленной" в равновесных положениях, находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем "заселяют" МО электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При записи устойчивого (основного) состояния молекулы нужно заполнять электронами все энергетические уровни без пропусков в порядке возрастания энергии, начиная с наиболее низких.

Оценка устойчивости молекулы сводится к определению энергетического баланса, составляемого из энергий всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что одинарная связь соответствует наличию в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

**9. Молекулярные орбитали в некоторых молекулах.** Процесс образования частицы $H_2^+$ может быть представлен записью:

$$H\,[1s] + H^+ \longrightarrow H_2^+\,[\sigma_s] \quad \text{или} \quad H\,[1s] + H^+ \longrightarrow H_2^+\,[\sigma 1s].$$

Эта запись означает, что из одной атомной $1s$-орбитали образуется связывающая молекулярная $\sigma$-орбиталь. Аналогично можно показать процесс образования молекулы $H_2$:

$$2H\,[1s] \longrightarrow H_2\,[(\sigma 1s)^2].$$

В молекуле водорода два электрона занимают связывающую орбиталь, образовавшуюся из двух атомных $1s$-орбиталей. Как было отмечено выше, можно условно считать, что два связывающих электрона соответствуют одной химической связи.

Обсудим возможность существования двух необычных молекул гелия – $He_2^+$ и $He_2$. Их электронное строение таково:

$$He_2^+\,[(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s) \quad He_2\,[(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2].$$

В первой, ионизированной молекуле $He_2^+$ три $1s$-электрона атомов гелия переходят на молекулярные орбитали. Очевидно, что два из них заполняют связывающую $\sigma 1s$-орбиталь, а третий электрон размещается на разрыхляющей $\sigma^* 1s$-орбитали. Таким образом, в этой молекуле имеется два связывающих электрона и один разрыхляющий, в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчивой. Действительно, молекула $He_2^+$ существует, хотя она и менее стабильна, чем молекула $H_2$; энергия связи в $He_2^+$ (293 кДж/моль) меньше, чем в $H_2$ (436 кДж/моль).

В молекуле $He_2$ на молекулярных орбиталях должны находиться четыре электрона, которые в атомах были $1s$-электронами. Два из них займут связывающую орбиталь и два – разрыхляющую. Поскольку один разрыхляющий электрон компенсирует действие одного связывающего электрона, то молекула $He_2$ не может существовать. Таким образом, метод МО, как и метод ВС, указывает на невозможность образования молекулы $He_2$.

Далее рассмотрим строение двухатомных молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул



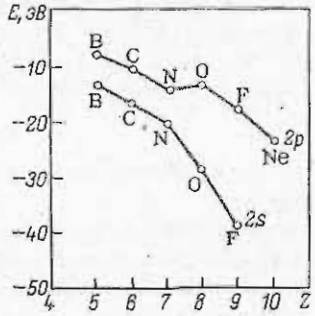



Рис. 1.48. Изменение энергии атомных $2s$- и $2p$-орбиталей для атомов элементов второго периода

можно считать, что электроны первого электронного слоя ($K$-слой) не принимают участия в образовании химической связи. Они составляют остов, который в записи электронного строения молекулы обозначают буквой $K$.

Изучение молекулярных спектров показало, что молекулярные орбитали для элементов второго периода располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

Значения энергии электронов на орбиталях $\sigma 2p$ и $\pi 2p$ близки, и для некоторых молекул ($B_2$, $C_2$, $N_2$) соотношение между ними обратное приведенному: энергетический уровень $\sigma 2p$ лежит выше $\pi 2p$. Это обусловлено закономерностью изменения энергии $2s$- и $2p$-электронов с ростом порядкового номера элемента. У атомов B, C и N энергии $2s$- и $2p$-электронов довольно близки (рис. 1.48), поэтому в точную волновую функцию $\sigma 2p_z$-орбитали молекул, построенных из этих атомов, заметный вклад вносит также атомная $2s$-орбиталь. Вклад $2s$-орбитали повышает энергию молекулярной орбитали $\sigma 2p_z$, так как переход $2s$-электрона на эту орбиталь требует затраты энергии. В результате энергия орбитали $\sigma 2p_z$ становится выше энергии орбиталей $\pi 2p_x$ и $\pi 2p_y$.

Указанная последовательность определяет порядок заполнения молекулярных орбиталей, а именно, при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией.

В соответствии с изложенным процесс образования молекулы $Li_2$ записывается так:

$$2Li\,[K2s] \longrightarrow Li_2\,[KK(\sigma_s)^2] \quad \text{или} \quad 2Li(K2s) \longrightarrow Li_2\,[KK(\sigma 2s)^2].$$

В молекуле $Li_2$ имеется два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

Молекула $Be_2$ должна иметь электронную конфигурацию

$$Be_2\,[KK(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2],$$

согласно которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона – по два от каждого атома. В такой молекуле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, по-

этому она должна быть неустойчивой. Как и молекула $He_2$, молекула $Be_2$ не обнаружена.

В молекуле $B_2$ на ее орбиталях размещается шесть электронов, ее строение выражается так:

$$B_2\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_x)\ (\pi_y)].$$

Два электрона в молекуле $B_2$ располагаются по одному на орбиталях $\pi_x$ и $\pi_y$ с одинаковой энергией, причем спины этих электронов параллельны, т. е. проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух неспаренных электронов.

В молекуле $C_2$ на ее орбиталях находятся восемь электронов; эта молекула имеет конфигурацию:

$$C_2\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2].$$

В молекуле $C_2$ разрыхляющих электронов два, а связывающих – шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

В молекуле $N_2$ на ее орбиталях размещается 10 электронов. В соответствии с приведенным выше порядком заполнения орбиталей конфигурация молекулы $N_2$ будет такой:

$$N_2\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\sigma_z)^2].$$

В молекуле азота восемь связывающих и два разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен шести, следовательно, в молекуле $N_2$ имеется тройная связь.

В молекуле $O_2$ по ее орбиталям распределены 12 электронов; эта молекула имеет следующее строение:

$$O_2\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\sigma_z)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\pi_x^*)\ (\pi_y^*)].$$

Как и в молекуле $B_2$, в молекуле $O_2$ два электрона с параллельными спинами занимают по одному две орбитали с одинаковой энергией – $\pi_x^*$ и $\pi_y^*$-орбитали. Таким образом, метод молекулярных орбиталей объясняет наличие в молекуле $O_2$ двух неспаренных электронов, которые и обусловливают магнитные свойства кислорода. Избыток связывающих электронов в молекуле $O_2$ равен четырем, следовательно, связь можно считать двойной.

Молекула $F_2$ характеризуется следующим электронным строением:

$$F_2\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_2^*)^2\ (\sigma_z)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\pi_x^*)^2\ (\pi_y^*)^2].$$

В этой молекуле имеется избыток двух связывающих электронов, следовательно, связь в молекуле $F_2$ одинарная.



Очевидно, что в молекуле $Ne_2$

$$Ne\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\sigma_z)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\pi_x^*)^2\ (\pi_y^*)^2\ (\sigma_z^*)^2].$$

число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов, поэтому такая молекула (как и молекула $He_2$) не образуется.

Энергии и длины связей в ряду рассмотренных молекул составляют:

| | $Li_2$ | $B_2$ | $C_2$ | $N_2$ | $O_2$ | $F_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Избыток связывающих электронов | 2 | 2 | 4 | 6 | 4 | 2 |
| Энергия связи, кДж/моль | 105 | 289 | 602 | 941 | 494 | 155 |
| Длина связи, пм | 267 | 159 | 124 | 110 | 121 | 142 |

Как следует из приведенных данных, увеличение избытка связывающих электронов ведет к возрастанию прочности связи. Межатомные расстояния уменьшаются от $Li_2$ к $N_2$, что обусловлено ростом заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от $N_2$ к $F_2$ длина связи растет, что обусловлено ослаблением связи. Отсюда становятся понятными закономерности в изменении ковалентных радиусов атомов (см. разд. 1.6).

Теперь рассмотрим некоторые двухатомные молекулы, построенные из различных атомов.

В молекуле CO на орбиталях располагаются 10 валентных электронов, эта молекула имеет электронное строение, аналогичное строению молекулы $N_2$, а именно

$$CO\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\sigma_z)^2].$$

Сходство в электронном строении молекул $N_2$ и CO, указываемое методом молекулярных орбиталей, объясняет уже отмечавшуюся выше близость физических свойств этих соединений. В молекуле CO избыток связывающих электронов равен шести, поэтому связь в данной молекуле можно считать тройной, таким образом получается вывод, который был сделан ранее.

В молекуле NO на орбиталях располагается 11 электронов, строение молекулы таково:

$$NO\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\sigma_z)^2\ (\pi_x^*)].$$

Как видно, число избыточных связывающих электронов в данной молекуле равно пяти. Связь в этой молекуле промежуточная между двойной и тройной, т. е. порядок связи равен 2,5.

В ионизованной молекуле $NO^+$

$$NO^+\ [KK(\sigma_s)^2\ (\sigma_s^*)^2\ (\pi_x)^2\ (\pi_y)^2\ (\sigma_z)^2].$$

избыток связывающих электронов равен 6, поэтому молекула $NO^+$ должна быть прочнее NO. Действительно, энергия связи в NO равна 623 кДж/моль, а в $NO^+$ она составляет 1050 кДж/моль. Для сравнения отметим, что $E_{CO^+} = 803$ кДж/моль меньше

$E_{CO} = 1071$ кДж/моль: при образовании $CO^+$ из CO удаляется электрон, находящийся на связывающей орбитали.

Энергии электронов $E_1$ и $E_2$, находящихся на связывающей $\psi_1$ и разрыхляющей $\psi_2$ молекулярных орбиталях двухатомной молекулы вида $A_2$, можно вычислить по упрощенным соотношениям, получаемым из уравнения (1.42):

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad (1.55) \quad \text{и} \quad E_2 = \alpha - \beta, \quad (1.56)$$

где $\alpha$ и $\beta$ – интегралы, определяемые выражениями $\alpha = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_1 dv$ и $\beta = \int \varphi_1 \hat{H} \varphi_2 dv$. Интеграл $\alpha$ называют *кулоновским*, он характеризует энергию системы электронов и ядер в отсутствие химической связи. Интеграл $\beta$, называемый *резонансным*, определяет уменьшение энергии при образовании связи ($\beta$ – отрицательная величина).

Формулы (1.55) и (1.56) пригодны для расчетов различных молекул, однако для каждой химической связи $\alpha$ и $\beta$ имеют свое значение.

Метод МО широко применяется для изучения связей в органических молекулах. На рис. 1.49 показаны энергетические уровни для электронов, образующих $\pi$-связь в молекуле $C_2H_4$, радикале $\cdot C_3H_5$ и образуемых из него ионов. Мерой энергии служат значения интегралов $\alpha$ и $\beta$ в уравнениях (1.55) и (1.56), так как при рассмотрении состояния $\pi$-электронов в этих частицах в первом приближении учитывается только взаимодействие их с двумя атомами углерода. Значения $\alpha$ и $\beta$ можно приближенно считать одинаковыми для $\pi$-связей в любых органических молекулах.

В свободном радикале $\cdot C_3H_5$ $\pi$-электроны образуют делокализованную связь

$$\overset{1}{C}H_2 \cdots \overset{2}{C}H \cdots \overset{3}{C}H_2$$

При объяснении делокализации связи в методе МО не рассматривают различные возможные структуры молекулы (как в методе ВС), а в молекулярную волновую функцию включают орбитали всех атомов, образующих данную связь, т. е. используют многоцентровые МО. Для радикала $\cdot C_3H_5$ молекулярную волновую функцию составляют в соответствии с (1.53) валентные $p$-орбитали трех атомов углерода $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$:

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3.$$

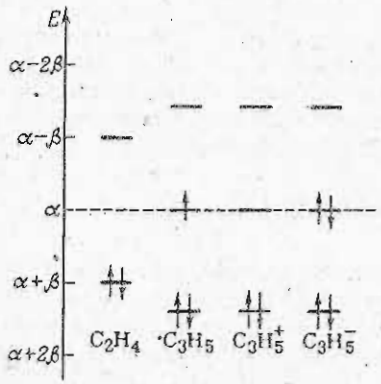
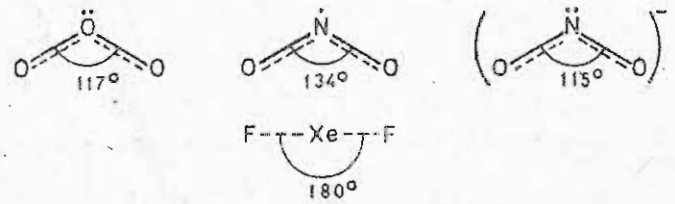



Рис. 1.49. Энергетические уровни $\pi$-электронов в молекуле этилена, радикале $\cdot C_3H_5$ и образованных из него ионах



В результате применения вариационного метода получаются три молекулярные орбитали – связывающая, несвязывающая и разрыхляющая (в общем случае из $n$ атомных орбиталей образуется $n$ молекулярных орбиталей).

Аналогичные трехцентровые молекулярные орбитали имеются в частицах $O_3$, $NO_2$, $NO_2^-$, $XeF_2$, строение которых таково:




В первых трех молекулах делокализованы $\pi$-связи, в $XeF_2$ делокализованы $\sigma$-связи. Валентные углы в этих молекулах хорошо объясняет метод Гиллеспи. В трехцентровых несвязывающих молекулярных орбиталях электронная плотность сосредоточена на крайних атомах (поэтому молекула $O_3$ полярна, хотя она состоит из одинаковых атомов).

При образовании молекул $XeF_4$ и $XeF_6$ также формируются трехцентровые связи, аналогичные связям в $XeF_2$, причем в $XeF_4$ образуется две таких связи, а в $XeF_6$ – три (рис. 1.50).

В заключение приведем еще один пример использования метода МО для объяснения строения органических веществ. Найденные с помощью вариационного метода энергетические диаграммы делокализованных $\pi$-МО в циклических структурах $C_6H_6$, $C_5H_5$, $C_7H_7$ (рис. 1.51) объясняют существование первой структуры в виде индивидуального вещества $C_6H_6$ (все электроны находятся на связывающих МО), второй – в виде аниона $C_5H_5^-$ (добавочный

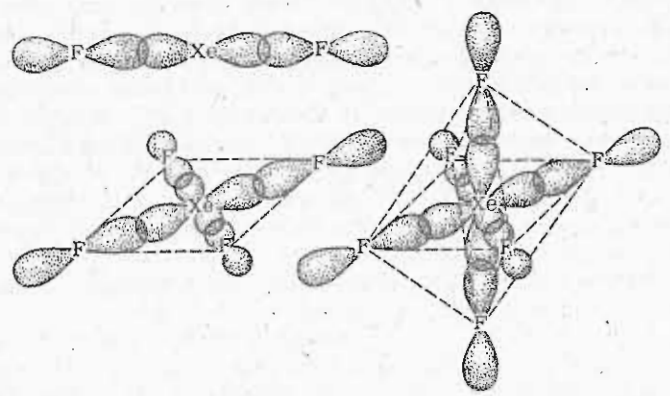



Рис. 1.50. Молекулярные орбитали в $XeF_2$, $XeF_4$ и $XeF_6$

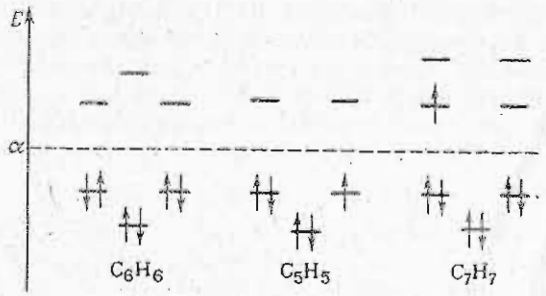
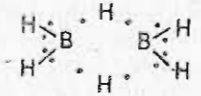



Рис. 1.51. Энергетические уровни π-электронов в циклических молекулах $C_6H_6$, $C_5H_5$, $C_7H_7$

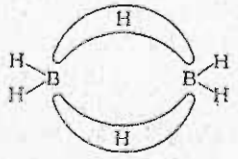
электрон занимает свободное место на связывающей МО), третьей – в виде катиона $C_7H_7^+$ (легко отщепляется электрон, находящийся на разрыхляющей МО).

**10. Связь в электронодефицитных молекулах.** Существуют молекулы, в которых электронов меньше, чем это необходимо для образования двухэлектронных связей. Например, такой молекулой является молекула диборана $B_2H_6$, имеющая строение:



В молекуле $B_2H_6$ содержатся четыре двухэлектронные концевые BH-связи, остальные четыре электрона объединяют радикалы $BH_2$ с помощью водородных мостиков, лежащих в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения радикалов $BH_2$, причем расстояние B—H здесь больше, чем в концевых B—H-связях. Таким образом, вокруг каждого атома бора формируется искаженный тетраэдр (рис. 1.52*а*). Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора двухэлектронную трехцентровую связь B—H—B. Она сходна с рассмотренными ранее трехцентровыми связями, только в молекуле $B_2H_6$ электронами заполнена лишь связывающая МО, а на несвязывающей МО электронов нет. Такая связь энергетически выгоднее обычных двухцентровых B—H-связей (на 59 кДж/моль); она образуется в результате перекрывания двух $sp^3$-орбиталей атомов бора и одной *s*-орбитали атома водорода (рис. 1.52*б*).

В результате формируются так называемые "банановые" связи:





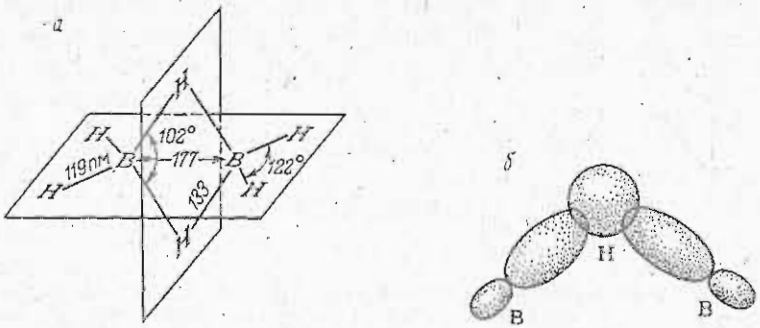



Рис. 1.52. Строение молекулы диборана $B_2H_6$ (*а*) и схема образования связей B–H–B (*б*)

Кроме $B_2H_6$ известно много других бороводородов, имеющих трехцентровые связи B—H—B. К электронодефицитным соединениям относится также гидрид алюминия $(AlH_3)_x$, имеющий полимерную структуру со связями Al—H—Al.

Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Поэтому, например, при взаимодействии $B_2H_6$ с калием за счет электронов последнего образуется диборанат калия $K_2B_2H_6$, в котором все связи двухэлектронные.

## 2.6. ИОННАЯ СВЯЗЬ

**1. Ионные кристаллы.** Соединения с ионной связью значительно менее распространены, чем соединения, в молекулах которых атомы связаны ковалентной связью. Наиболее типичные соединения с ионной связью – это твердые неорганические соли (в том числе и комплексные, см. разд. 2.7), существующие в виде ионных кристаллов. Как будет показано ниже (см. разд. 3.2), в ионных кристаллах нет отдельных молекул, они состоят из катионов и анионов, связанных в кристаллическую решетку. В большинстве растворов соединений с ионной связью также нет молекул, поскольку при растворении в полярных растворителях (вода, спирты и т. п.) ионные соединения обычно полностью диссоциируют, а в неполярных растворителях ($CCl_4$, $C_6H_6$ и т. п.) они, как правило, не растворяются.

Необходимо отметить, что даже в галогенидах щелочных металлов, образующихся из атомов, которые наиболее сильно отличаются по электроотрицательности, не существует идеальной ("стопроцентной") ионной связи.

Ионные молекулы можно обнаружить только в парах ионных соединений (для испарения этих веществ требуется нагревание до высокой температуры). При этом в парах ионных соединений содержатся не только молекулы, но и другие частицы – ассо-

циаты из нескольких молекул, а также простые и сложные ионы. Например, в парах хлорида натрия кроме частиц NaCl имеются также ассоциаты $(NaCl)_2$ и $(NaCl)_3$ и ионы $(Na_2Cl)^+$ и $(NaCl_2)^-$.

Для молекул ионных соединений сравнительно просто можно рассчитать энергию связи по закону Кулона. Так, для процесса образования ионного соединения из атомов одновалентных элементов $A + B = A^+B^-$ справедливо соотношение

$$-E_{AB} = (e^2/r_0)\,[1 - (1/n)] + E_B - I_A, \qquad (1.57)$$

где $E_{AB}$ – энергия образования газообразной молекулы AB из свободных газообразных атомов (энергия образования связи); $r_0$ – межионное расстояние; $e$ – заряд электрона; $E_B$ – сродство к электрону атома B; $I_A$ – энергия ионизации атома A; $n$ – величина, характеризующая отталкивание ионов; обычно можно принять $n \approx 9$.

**2. Поляризация ионов.** Ионная связь возникает между атомами элементов с сильно различающейся электроотрицательностью, которые в результате электронных переходов превращаются в противоположно заряженные ионы (см. разд. 2.4). Отклонение от чисто ионной связи можно рассматривать как результат электростатического воздействия ионов друг на друга, считая их деформируемыми системами, состоящими из положительных (ядра) и отрицательных (электроны) зарядов. В этой электростатической модели ионной связи не учитывается изменение кинетической энергии электронов и их волновые свойства, определяемые закономерностями квантовой механики. Такой подход к рассмотрению ионной связи интенсивно разрабатывался в 20–30 годы, и хотя он является очень приближенным, однако часто приводит к качественно правильным выводам и до сих пор полезен. Кратко рассмотрим основные положения электростатического подхода к объяснению ионной связи.

Электростатическое воздействие на частицу вызывает смещение в ней электрических зарядов, называемое *поляризацией*. Поляризация проявляется в возникновении у частиц индуцированного дипольного момента $\mu_{инд}$ вследствие смещения электронов и ядер. В первом приближении индуцированный дипольный момент можно считать пропорциональным напряженности электрического поля $E$: $\mu_{инд} = \alpha E$. Коэффициент пропорциональности $\alpha$ называют *поляризуемостью* частицы. Эта величина измеряется в

*Таблица 1.11. Поляризуемость $\alpha$ ($Кл \cdot м^2/В$) и кубы радиусов $r^3$ ($м^3$)*

| Ион | $\alpha \cdot 10^{40}$ | $r^3 \cdot 10^{30}$ | Ион | $\alpha \cdot 10^{40}$ | $r^3 \cdot 10^{30}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,026 | 0,32 | $Be^{2+}$ | 0,007 | 0,043 |
| $Na^+$ | 0,168 | 0,92 | $Mg^{2+}$ | 0,093 | 0,29 |
| $K^+$ | 0,779 | 2,35 | $Ca^{2+}$ | 0,497 | 0,97 |
| $Rb^+$ | 1,34 | 3,18 | $Sr^{2+}$ | 0,92 | 1,40 |
| $Cs^+$ | 2,31 | 4,67 | $Ba^{2+}$ | 1,67 | 2,40 |



$Кл \cdot м^2/В$. Физическая сущность поляризуемости – это способность частиц приобретать дипольный момент; коэффициент $\alpha$ – количественная мера этой способности. Для ионов поляризуемость приблизительно пропорциональна кубу их радиуса (табл. 1.11). Поляризация ионов – двухсторонний процесс, в нем сочетаются поляризуемость ионов и их поляризующее действие.

Поляризуемость ионов зависит от электронной структуры, заряда и размера иона. Так как наименее прочно связана с ядром внешняя электронная оболочка, то в первом приближении можно принять, что поляризация иона обусловлена только деформацией этой оболочки, т. е. смещением внешних электронных слоев ионов относительно их ядер. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризация минимальна у ионов с конфигурацией благородного газа и максимальна – с 18-ти внешними электронами, промежуточное значение $\alpha$ имеют ионы переходных элементов с незавершенной $d$-оболочкой. Значительная поляризуемость ионов $d$-элементов объясняется большим числом у них внешних электронов.

Поляризуемость ионов элементов в каждой подгруппе периодической системы (одинаковая электронная структура и заряд ионов) растет с увеличением порядкового номера (см. табл. 1.11). Это объясняется тем, что с увеличением числа электронных слоев у ионов-аналогов внешний электронный слой отдаляется от ядра и усиливается экранирование ядра внутренними электронными слоями, что и способствует более интенсивной деформации ионов.

Если элемент образует ионы разного заряда, то поляризуемость иона тем меньше, чем больше его заряд, так как рост последнего приводит к уменьшению радиуса иона и упрочению связи электронов с ядром.

В ряду изоэлектронных ионов с конфигурацией атомов благородных газов поляризуемость растет с уменьшением положительного заряда (например, в ряду $Mg^{2+} - Na^+ - Ne^0 - F^- - O^{2-}$, см. табл. 1.11).

Поляризующее действие ионов тоже зависит от электронного строения, заряда и радиуса. Оно тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка иона. Наибольшее поляризующее действие оказывают те

*некоторых ионов*

| Ион | $\alpha \cdot 10^{40}$ | $r^3 \cdot 10^{30}$ | Ион | $\alpha \cdot 10^{40}$ | $r^3 \cdot 10^{30}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $F^-$ | 0,86 | 2,35 | $O^{2-}$ | 2,47 | 2,30 |
| $Cl^-$ | 3,21 | 5,92 | $S^{2-}$ | 8,05 | 5,3 |
| $Br^-$ | 4,49 | 7,5 | $Se^{2-}$ | 10,3 | 7,0 |
| $I^-$ | 6,81 | 10,6 | $Te^{2-}$ | 14,5 | 9,4 |

ионы, которые сами слабо поляризуются. Поэтому, если данный элемент образует ионы разного заряда, их поляризующая сила резко возрастает с увеличением заряда иона, так как одновременно с увеличением заряда уменьшается их радиус. Наоборот, многоатомные ионы больших размеров, как правило, сильно деформируемые, обычно оказывают незначительное поляризующее действие.

Поскольку для анионов характерны большие размеры и малый заряд, а их электронная структура, как правило, отвечает структуре благородного газа, они обладают сильной поляризуемостью, а их поляризующее действие на катион обычно невелико, и им часто можно пренебречь, т. е. считать, что поляризация носит односторонний характер. Однако, если катион легко деформируется, то возникающий в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион; анион в свою очередь оказывает дополнительное действие на катион и т. д. Это приводит к появлению *дополнительного поляризационного эффекта*, который тем больше, чем значительнее поляризуются катион и анион.

Дополнительный поляризационный эффект и тем самым суммарное поляризующее действие особенно велики у 18-ти электронных катионов, например, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$.

Деформация электронной оболочки ("стягивание" ионов) в результате поляризации приводит к тому, что длина диполя оказывается меньше межатомного расстояния (так, длина диполя в молекуле KCl равна 167 пм, в то время как межатомное расстояние составляет 267 пм). Это различие особенно велико у водородсодержащих соединений. Если пренебречь размерами иона водорода, то в предположении чисто ионной связи расстояние между ядрами водорода и галогена $d_{H\text{-}Г}$ должно равняться радиусу галогенид-иона $r_{Г^-}$. Однако $d_{H\text{-}Г} < r_{Г^-}$ для всех Г, так $r_{Cl^-} = 167$ пм, а $d_{H\text{-}Cl} = 127$ пм. Это означает, что протон в отличие от других катионов проникает внутрь электронной оболочки аниона, и внедрившись в анион, он оказывает сильное поляризующее действие, что приводит к резкому уменьшению полярности водородных соединений (по сравнению с аналогичными соединениями других катионов). Поляризационный же эффект приводит к тому, что длина диполя HCl составляет всего 22 пм. Наконец, проникновение протона внутрь аниона вызывает уменьшение деформируемости последнего.

Поляризация ионов, характеризующая ту или иную степень смещения электронов, имеет очень большое значение, поскольку она, приводя к сокращению межатомных расстояний и, как следствие, к уменьшению дипольного момента, превращает ионную связь в полярную ковалентную. С увеличением деформируемости аниона может произойти полный переход электронов от него к катиону, т. е. образуется ковалентная связь (совместное об-



ладание электронами). Наоборот, чем меньше поляризация иона (например, аниона), тем ближе соединение к ионному типу. Так как поляризация резко увеличивается с ростом заряда ионов, то становится очевидным, что среди соединений типа $A^{2+}B^{2-}$ или $A_2^{+}B^{2-}$ и тем более $A^{3+}B^{3-}$ (или $A_3^{+}B^{3-}$) не может быть веществ с чисто ионным типом связи.

**3. Влияние поляризации на свойства веществ.** Поляризуемость и поляризующее действие объясняют многие свойства различных веществ и особенности свойств однотипных веществ.

Эффектом поляризации объясняется, почему AgCl растворяется в воде гораздо хуже, чем NaCl и KCl. Радиус иона $Ag^+$ соизмерим с радиусами ионов $Na^+$ и $K^+$, однако поляризуемость иона $Ag^+$, имеющего 18 электронов во внешнем слое, гораздо больше, чем $Na^+$ и $K^+$, поэтому межатомное расстояние Ag—Cl меньше, а энергия разрыва связи на ионы больше, чем для NaCl и KCl.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, т. е. понижает температуру плавления, и тем значительнее, чем сильнее деформируется в результате поляризации кристаллическая решетка. Так, хотя в кристаллах RbF и TlF радиусы катионов почти одинаковы, ион $Tl^+$ (содержащий 10 *d*-электронов) сильнее поляризуется и оказывает значительно большее поляризующее действие на ион $F^-$, чем ион $Rb^+$, и это сказывается, в частности на температурах плавления указанных солей: т. пл. RbF 798 °C, а т. пл. TlF 327 °C.

Наличие максимумов на кривых зависимости температуры плавления от молекулярной массы для галогенидов щелочных металлов становится понятным, если учесть ослабление поляризующего действия катионов в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ и усиление поляризуемости в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Повышение температуры обычно способствует поляризации. Так как при повышении температуры амплитуда колебаний ионов увеличивается и они сближаются, нагревание может привести к перестройке структуры вещества – происходит полиморфное превращение (см. разд. 3.2). Не исключена возможность того, что нагревание вызовет полный переход электрона (электронов) от аниона к катиону. В результате произойдет диссоциация (термическая) вещества. Чем сильнее поляризация и (или) поляризующее действие, тем ниже температура диссоциации. Например, температура разложения понижается в рядах галогенидов одного катиона MCl – MI и данного аниона NaГ – LiГ. Другой пример: если разложение $CaI_2$ требует высоких температур, разложение $AuI_3$ на AuI и $I_2$ происходит при низких температурах, при еще более низких температурах должна идти диссоциация $CuI_2$, поэтому в обычных условиях это вещество не существует.

Уменьшение температуры разложения вещества с увеличением поляризации ионов можно проиллюстрировать и на более сложных

объектах, для которых механизм термической диссоциации иной. Так, $CdCO_3$ (ион $Cd^{2+}$ имеет 10 *d*-электронов) разлагается при 300 °С, а $CaCO_3$ – при ≈ 900 °С. Процесс разложения протекает по уравнению $MCO_3 = MO + CO_2$, поскольку один из атомов кислорода в $MCO_3$ поляризован не только углеродом, но и металлом *(контрполяризация)*. Различие в поляризации связей М – О и О – С с ростом температуры уменьшается, что приводит в итоге к диссоциации. Контрполяризация в ряду соединений однотипных ионов, например $Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+}$, ослабевает, что и объясняет повышение температуры диссоциации соответствующих карбонатов (т. разл. $CaCO_3$ ≈ 900 °С, т. разл. $BaCO_3$ ≈ 1200 °С). Контрполяризация может стать столь значительной, что соединение окажется стабильным только при очень низких температурах.

Известно, что свободные кислородсодержащие кислоты, как правило, менее стабильны, чем большинство их солей, например кислоты $H_2CO_3$ и $H_2SO_3$ существуют только в водном растворе, а их соли широко распространены и они стабильны. Это объясняется, во-первых, очень сильным поляризующим действием протона $H^+$, и, во-вторых, иным характером контрполяризации. Протон, внедряясь в кислородный анион, снижает его заряд и уменьшает деформируемость, поэтому анионы $HCO_3^-$ и $HSO_3^-$ менее устойчивы, чем соответственно $CO_3^{2-}$ и $SO_3^{2-}$. Второй протон еще более снижает устойчивость частиц, поэтому $H_2CO_3$ и $H_2SO_3$ легко теряют воду. Это является также одной из причин того, что кислородсодержащие кислоты – более сильные окислители, чем их соли.

Деформируемость электронной оболочки сказывается и на оптических свойствах веществ. Поглощение лучей связано с возбуждением внешних электронов. Электронные переходы характеризуются тем меньшими энергиями, чем более поляризуема частица. Если частица малополяризуема, возбуждение требует больших энергий, им отвечают ультрафиолетовые лучи. Если атом (ион) легко поляризуется, то возбуждение требует квантов небольшой энергии; им отвечает видимая часть спектра. В этом случае вещество оказывается окрашенным. Таким образом, наряду с веществами, цвет которых обусловлен окраской содержащихся в них ионов, существуют окрашенные соединения, образованные бесцветными ионами, окраска таких соединений является результатом межионного взаимодействия. Чем больше поляризация и поляризующее действие ионов, тем больше оснований ждать появления окраски. Очевидно также, что с усилением этих эффектов окраска должна углубляться.

Эти положения можно подтвердить множеством примеров. Ограничимся некоторыми из них (причем предоставим читателю возможность самому объяснить каждый): $PbI_2$ окрашен, $CaI_2$ бесцветен; среди сульфидов металлов встречается гораздо



больше окрашенных соединений, чем среди оксидов; в ряду $NiCl_2 - NiBr_2 - NiI_2$ окраска соли углубляется; если бромид данного элемента не окрашен, то вряд ли будет окрашен его хлорид.

**4. Полярная связь и электроотрицательность.** Связи в молекулах $A_2$ и $B_2$, содержащих одинаковые атомы, ковалентны. Если в молекуле АВ связь тоже ковалентная, то, по предположению Полинга, должно соблюдаться равенство

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A}E_{B-B}}, \quad (1.58)$$ или

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A}E_{B-B}} = 0, \quad (1.59)$$

где $E$ – энергия соответствующих связей.

Энергия несимметричной связи, вычисленная по уравнению (1.58), всегда меньше найденной из опыта. Это объясняется тем, что ковалентная связь между атомами разных элементов всегда в той или иной степени полярна. По степени отклонения величины $\Delta E$ от нуля можно судить о степени полярности ковалентной связи и тем самым о способности атомов притягивать к себе электроны (характер изменения $\Delta E$ и дипольного момента молекулы одинаковы, а дипольный момент возрастает с увеличением степени полярности связи).

Величина $\Delta E$ зависит от разности электроотрицательностей $\chi$ элементов. Полинг нашел, что эту зависимость можно выразить приближенным соотношением

$$\Delta E = \text{const}(\chi_B - \chi_A)^2. \quad (1.60)$$

В системе Полинга значения электроотрицательностей элементов подобраны такими, что их разность дает величину $\Delta E$ в электронвольтах (при const = 1), причем значение $\chi$ для самого электроотрицательного элемента – фтора принято равным 4,0. Система электроотрицательностей, предложенная Полингом, наиболее распространена и применяется во многих исследованиях.

С увеличением разности электроотрицательностей элементов растет степень ионности связи. Рис. 1.53 приближенно выражает установленную Полингом зависимость между степенью ионности связи и разностью электро-

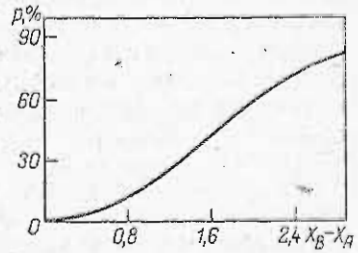



Рис. 1.53. Зависимость степени ионности связи $P$ от разности электроотрицательностей $\chi$ элементов по Полингу

отрицательностей элементов. Из рис. 1.53 следует, что только для фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых $\chi_B - \chi_A = 2{,}8 \div 3{,}3$, связь можно считать близкой к ионной.

## 2.7. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

**1. Структура комплексных соединений.** В структуре комплексных соединений различают *координационную (внутреннюю) сферу*, состоящую из центральной частицы – комплексообразователя (заряженный или нейтральный атом) и окружающих его *лигандов* (ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплекса. В формулах комплексных соединений координационная сфера заключается в квадратные скобки. Примерами подобных веществ являются $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется *координационным числом*.

Координационная сфера, как правило, сохраняется и в растворах комплексных соединений. Например, указанные вещества диссоциируют в растворах с образованием *комплексных ионов* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Изложенные представления о строении комплексных соединений лежат в основе координационной теории, разработанной во второй половине прошлого века Вернером (Швейцария). Эта теория, подобно теории Бутлерова для органических веществ, дала возможность установить строение комплексов задолго до разработки физических методов определения структуры.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Так, комплексными соединениями являются гемоглобин (комплексообразователь $Fe^{2+}$) и хлорофилл (комплексообразователь $Mg^{2+}$), без которых невозможна жизнь высших животных и растений.

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. неэлектролиты. Вот несколько примеров:

| Кислоты | Основания | Соли | Неэлектролиты |
|---|---|---|---|
| $H[AuCl_4]$ | $[Ag(NH_3)_2]OH$ | $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ | $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ |
| $H_2[SiF_6]$ | $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ | $Na_3[AlF_6]$ | $[Ni(CO)_4]$ |

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для



$Cu^{2+}$, $Ag^{+}$, $Au^{3+}$, $Cr^{3+}$ и элементов VIII группы периодической системы.

Координационное число для некоторых комплексообразователей постоянно, например, во всех комплексах $Cr^{3+}$ и $Pt^{4+}$ оно равно 6. Однако для большинства ионов-комплексообразователей оно может быть различным в зависимости от природы лигандов и условий образования комплексов, например, $Ni^{2+}$ в комплексах может иметь координационные числа 4 и 6 – это самые распространенные координационные числа в комплексах.

Лигандами в комплексных соединениях часто бывают галогенид-ионы, $CN^-$, $SCN^-$, $NO_2^-$, $OH^-$, $SO_4^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, $CO_3^{2-}$ и нейтральные молекулы $H_2O$, $NH_3$, $N_2H_4$ (гидразин), $C_5H_5N$ (пиридин), $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин). Некоторые лиганды содержат в молекулах несколько групп, которыми они могут присоединяться к комплексообразователю. Например, в молекуле этилендиамина имеются две амино-группы $NH_2$, которые легко присоединяются к ионам $Cu^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Co^{3+}$ и др. Подобные лиганды занимают в комплексах координационное место двух обычных лигандов, таких, как молекулы $NH_3$ и $H_2O$, т. е. *координационная емкость (дентатность)* $NH_2CH_2CH_2NH_2$ равна двум. Известны лиганды с координационной емкостью, равной трем, четырем и более.

В зависимости от природы лиганда различают аквакомплексы (лиганды – молекулы $H_2O$), например $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$; амминокомплексы (лиганды – молекулы $NH_3$), например $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$; гидроксосоединения (лиганды – ионы $OH^-$), например $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и ацидокомплексы (лиганды – кислотные остатки), например $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$ и другие. Известно также много соединений смешанного типа: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$.

Названия комплексных соединений составляются аналогично названиям обычных солей ($NaCl$ – хлорид натрия, $K_2SO_4$ – сульфат калия и т. п.) с той лишь разницей, что указываются лиганды и степень окисления центрального иона. Молекулы $H_2O$ и $NH_3$ обозначаются соответственно «аква» и «аммин». Вот несколько примеров, иллюстрирующих номенклатуру комплексов:

$K_2[PtCl_6]$ – гексахлороплатинат(IV) калия;
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – хлорид гексааквахрома(III);
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ – дихлородиамминплатина(II);
$[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ – перхлорат хлоронитротетраамминкобальта(III);
$K_2[Zn(OH)_4]$ – тетрагидроксоцинкат(II) калия.

*Изомерия комплексных соединений.* Для комплексных соединений, так же как и для органических веществ, характерна изомерия. Изучение изомерии комплексов впервые позволило установить их пространственное строение.

Кратко рассмотрим основные типы изомерии комплексных соединений.

*Ионизационная изомерия* связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения, например $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; $[Co(En)_2(NO_2)Cl]Cl$ и $[Co(En)_2Cl_2]NO_2$ (En – молекула этилендиамина $NH_2CH_2CH_2NH_2$).

*Координационная изомерия* присуща тем соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными; она проявляется во взаимном обмене лигандов между комплексообразователями. Примеры таких изомеров: $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

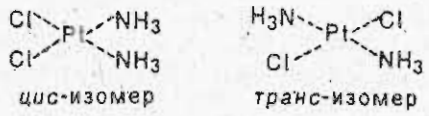
*Изомерия лигандов* возможна в тех случаях, когда молекулы или ионы лиганда могут существовать в нескольких изомерных формах. Такой вид изомерии наблюдается, например, когда лигандами являются соединения

$$NH_2(CH_3)_2CCH_2NH_2 \text{ и } NH_2(CH_3)CHCH_2CH_2NH_2$$

$$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \text{ и } CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$$

Так же, как и для органических веществ, для комплексов характерны виды изомерии, связанные с различным пространственным расположением частиц. Это *геометрическая изомерия*, или *цис-транс-изомерия* и *оптическая, или зеркальная изомерия*.

Для комплексов с координационным числом 4 *цис-транс*-изомерия возможна, если четыре лиганда находятся в одной плоскости. Так, комплекс $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, имеющий плоскоквадратное строение, существует в виде двух геометрических изомеров:




*цис*-изомер *транс*-изомер

При тетраэдрическом расположении лигандов *цис-транс*-изомерия невозможна вследствие равноценности всех четырех вершин тетраэдра.

Примером оптических изомеров являются комплексы хрома(III), содержащие две молекулы этилендиамина. Координационное число $Cr^{3+}$ равно 6, лиганды располагаются по вершинам октаэдра, в центре которого находится ион $Cr^{3+}$. Молекула этилендиамина, имеющая изогнутую форму, присоединяется к $Cr^{3+}$ двумя группами $NH_2$ (как уже указывалось, она занимает два координационных места). При наличии в октаэдрическом комплексе двух молекул этилендиамина возможны два варианта



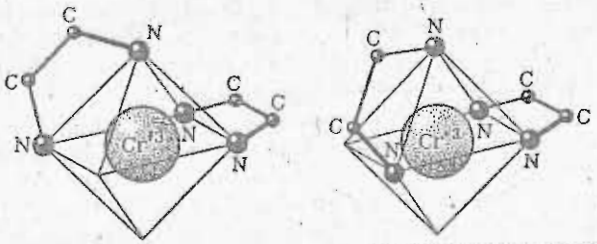



Рис. 1.54. Пространственные структуры оптических изомеров комплексов хрома с этилендиамином.
Атомы водорода в молекуле этилендиамина не показаны

структуры, показанные на рис. 1.54; эти формы относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению.

Как и изомеры органических соединений, оптические изомеры комплексов имеют совершенно одинаковые химические и многие физические свойства. Они различаются лишь асимметрией кристаллов и в различных направлениях вращают плоскость поляризации света.

2. Электростатические представления о химической связи в комплексах. Координационная теория Вернера не давала определенных представлений о природе химических связей в комплексах. Начало учения об образовании комплексных соединений связано с исследованиями Косселя и Магнуса (Германия), проведенных в 1916–1922 гг. В ее основу были положены электростатические представления. Согласно этим представлениям при комплексообразовании ион-комплексообразователь притягивает к себе ионы противоположного знака, а также полярные молекулы, а окружающие комплексообразователь частицы отталкиваются друг от друга, при этом энергия отталкивания тем значительней, чем больше частиц группируется вокруг центрального иона.

Коссель и Магнус рассматривали взаимодействие частиц, образующих комплекс, как чисто электростатическое, происходящее по закону Кулона, что дало им возможность вычислить энергию связи лигандов с комплексообразователем. В этих расчетах комплексообразователь и лиганды принимали за недеформируемые заряженные сферы. Для комплексов, соответствующих такому предположению, вычисления дают правильный порядок величины энергии связи. Для комплексов же, в которых лигандами являются полярные молекулы, результаты расчета менее правильны; они могут быть несколько уточнены, если учесть эффект поляризации.

Расчеты Косселя и Магнуса показали также, что при значительном увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними настолько возрастают, что комплексы становятся непрочными. Так, было найдено, что достаточно прочные комплексы с

однозарядными ионами-комплексообразователями должны иметь координационные числа 2 и 3, с двухзарядными – 4, с трехзарядными – 4 и 6. Эти теоретические результаты довольно близки к действительной структуре комплексов.

Таким образом, электростатические представления указали в принципе причину образования комплексных соединений, позволили теоретически оценить их прочность и в первом приближении объяснить наблюдаемые координационные числа. Однако представление о комплексах как агрегатах, состоящих из недеформируемых заряженных сфер, является, конечно, очень грубой моделью и поэтому не может объяснить многих особенностей строения комплексных соединений. Так, с помощью электростатических представлений нельзя объяснить, почему ряд комплексов с координационным числом 4 имеет плоское строение (комплексы $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$ и др.). Если пользоваться моделью заряженных шаров, то энергетически наиболее выгодным является тетраэдрическое расположение четырех лигандов в пространстве вокруг комплексообразователя.

Электростатическая модель оказалась также совершенно непригодной для объяснения магнитных свойств комплексных соединений. Исследование магнитных свойств вещества позволяет определить число неспаренных электронов. Вещества, имеющие неспаренные электроны, парамагнитны, молекулы втягиваются в неоднородное магнитное поле. Если все электроны спарены, вещество диамагнитно, т. е. молекулы выталкиваются из магнитного поля (однако значительно слабее, чем молекулы парамагнитных веществ притягиваются). Кроме того, известны ферромагнитные материалы, например железо, которые вследствие одинаковой ориентации большого числа спинов неспаренных электронов взаимодействуют с магнитным полем (втягиваются) значительно сильнее парамагнитных.

Согласно представлениям Косселя и Магнуса взаимодействие иона-комплексообразователя с лигандами не приводит к изменению его электронного строения, и число неспаренных электронов у иона в комплексе должно быть таким же, как и у свободного иона. Однако опыт показывает, что в комплексах это число может быть иным, причем разным в зависимости от природы лигандов. Так, у иона $Fe^{2+}$ имеется четыре неспаренных электрона, столько же их в комплексе $[FeF_6]^{4-}$, а в ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ все электроны спаренные.

**3. Методы квантово-химического объяснения химической связи в комплексах.** Современная теория строения комплексных соединений использует положения квантовой химии. При этом для объяснения и расчета химической связи в комплексах применяется несколько квантово-химических методов.

*По методу валентных связей* предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-



акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Однако этот метод приближенный и мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

*Теория кристаллического поля* основана на электростатической модели, однако в отличие от представлений Косселя и Магнуса данная теория рассматривает изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Теория кристаллического поля первоначально была разработана для объяснения состояния ионов в кристаллах (отсюда ее название) и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами.

Естественно, что теория кристаллического поля, исходящая из ионной модели, требует видоизменения при рассмотрении комплексов, в которых имеется заметная доля ковалентной связи. Когда эта доля сравнительно невелика, используется *теория поля лигандов*, по которой наличие ковалентной связи учитывается введением определенных поправок в расчеты, проводимые методами теории кристаллического поля.

При рассмотрении комплексных соединений со значительной долей ковалентной связи применяется *метод молекулярных орбиталей*, учитывающий, так же как и теория кристаллического поля, особенности симметрии атомных орбиталей (такой метод часто также называют теорией поля лигандов).

Рассмотрим механизм комплексообразования в рамках каждого из указанных методов.

**4. Объяснение комплексообразования методом валентных связей.** Согласно методу валентных связей при образовании комплексов формируются донорно-акцепторные связи с участием неподеленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексообразователя.

Разберем этот механизм образования комплексов на примере амминокомплексов. Как было показано выше, ион $NH_4^+$ образуется благодаря наличию неподеленной электронной пары в молекуле аммиака. Его формирование можно рассматривать как присоединение молекулы $NH_3$ к иону водорода. Аналогично происходит присоединение молекул аммиака к ионам металлов, приводящее к образованию амминокомплексов, например:

$$Cu^+ + 2NH_3 = [Cu(:NH_3)_2]^+, \quad Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn^{2+}(:NH_3)_4]^{2+}$$

Ионы $Cu^+$ и $Zn^{2+}$ имеют законченный третий электронный слой, а в следующем, четвертом, слое у них есть свободные *s*-

и *p*-орбитали. При образовании комплекса $[Cu(NH_3)_2]^+$ две электронные пары молекул $NH_3$ занимают две *sp*-гибридные орбитали; такой тип гибридизации обусловливает линейную структуру частицы. В комплексе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ четыре электронные пары молекул $NH_3$ занимают $sp^3$-гибридные орбитали, поэтому комплекс имеет тетраэдрическое строение.

Для образования донорно-акцепторных связей в комплексах могут использоваться не только *s*- и *p*-орбитали, но и *d*-орбитали. В этих случаях согласно теории валентных связей происходит гибридизация с участием *d*-орбиталей.

В табл. 1.12 приведены некоторые типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексных частиц. В последней графе таблицы указаны комплексообразователи, в комплексах которых согласно методу валентных связей предполагается данный вид гибридизации.

**5. Теория кристаллического поля.** В применении к комплексным соединениям эта теория рассматривает действие кристаллического поля (поля лигандов) на *d*-орбитали иона-комплексообразователя. Форма и пространственное расположение всех пяти *d*-орбиталей представлены на рис. 1.7 (см. разд. 1.4).

В свободном атоме или ионе комплексообразователя энергии всех *d*-электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы, т. е. эти электроны занимают один энергетический уровень. В комплексе положительный ион-комплексообразователь окружен лигандами, которые могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронами *d*-орбиталей иона-комплексообразователя и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, которые увеличивают энергию *d*-электронов. При этом электростатическое воздействие лигандов на различные *d*-орбитали неодинаково, так как поле лигандов не обладает сферической симметрией. Поэтому энергия электронов на *d*-орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на *d*-орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под

*Таблица 1.12. Типы гибридизации и соответствующие им геометрические формы комплексов*

| Гибридизация | Геометрическая форма частиц | Комплексообразователь |
|---|---|---|
| *sp* | Линейная | $Ag^+$, $Hg^{2+}$ |
| $sp^3$ | Тетраэдрическая | $Al^{3+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ti^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Ni^{2+}$ (редко) |
| $sp^2d$ | Плоская квадратная | $Pt^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Au^{3+}$ |
| $sp^3d^2$ | Октаэдрическая | $Ni^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Co^{3+}$, $Ni^{2+}$, $Pd^{4+}$, $Pt^{4+}$ |



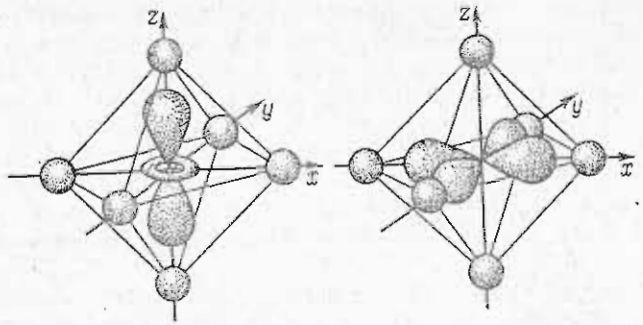



Рис. 1.55. Орбитали $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом поле лигандов

действием поля лигандов происходит *расщепление энергетических уровней d-орбиталей.*

Рассмотрим действие лигандов на *d*-орбитали комплексообразователя при октаэдрическом и тетраэдрическом расположении лигандов.

Как видно из рис. 1.55, в октаэдрическом окружении орбитали $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$, вытянутые вдоль координатных осей, располагаются близко к лигандам и они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны, занимающие эти орбитали (их обозначают как $e_g$-орбитали), имеют большую энергию. Электроны, занимающие орбитали $d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$, которые расположены между осями координат и дальше находятся от лигандов, наоборот, обладают меньшей энергией (эти орбитали принято обозначать $t_{2g}$). На рис. 1.56*а* показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

При тетраэдрическом окружении иона-комплексообразователя лигандами, как следует из рис. 1.57, орбитали $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$, которые располагаются вдоль осей, находятся дальше от лигандов и имеют более низкую энергию, а орбитали $d_{xy}$, $d_{yz}$ и $d_{xz}$, расположенные между осями, имеют более высокую энергию. Возникающее при этом воздействии лигандов расщепление энергетических уровней схематически показано на рис. 1.56*б*. Разность между энергиями «высоких» и «низких» *d*-орбиталей, называемая энергией расщепления энергетических уровней Δ, зависит от числа и природы лигандов и от конфигурации комплекса. Если лиганды и их расстояния от центра комплексообразователя одинаковы, то энергия Δ при тетраэдрическом окружении комплексообразователя составляет $^4/_9\Delta_{окт}$ при октаэдрическом окружении.

Энергия расщепления Δ может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений.

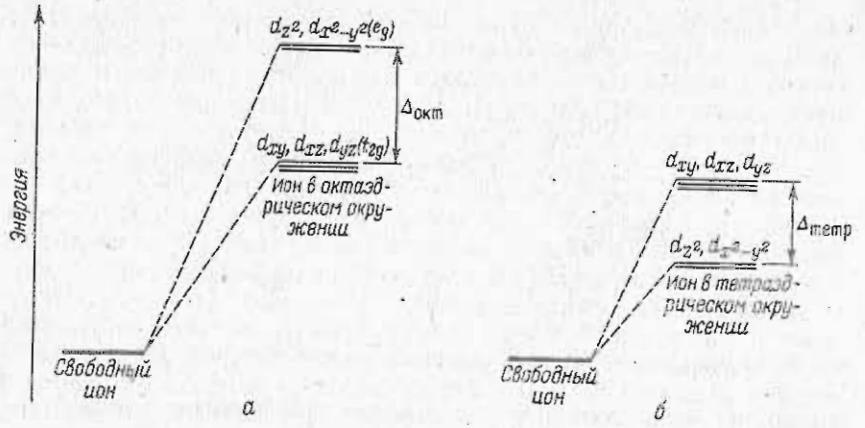



Рис. 1.56. Энергетическая диаграмма расщепления $d$-уровня электронов в октаэдрическом (*а*) и тетраэдрическом (*б*) окружении комплексообразователя лигандами

Как было указано ранее, спектр поглощения в видимой и УФ-областях обусловлен переходами электронов с одного энергетического уровня на другой. Вещество поглощает те кванты света, энергия которых равна энергии соответствующих электронных переходов. Спектр поглощения (а следовательно, и окраска) большинства комплексов $d$-элементов обусловлен электронными переходами с низшей $d$-орбитали на $d$-орбиталь с более высокой энергией. Например, комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет максимум поглощения при волновом числе $\tilde{\nu} = 20300$ см$^{-1}$, что обусловливает фиолетовую окраску данного комплекса. Ион $Ti^{3+}$ имеет только один $d$-электрон; в октаэдрическом комплексе этот электрон может переходить с $t_{2g}$-орбитали на $e_g$-орбиталь. Энергия квантов, отвечающая $\tilde{\nu} = 20300$ см$^{-1}$ (242,8 кДж/моль), равна в соответствии с изложенным выше энергии перехода электрона с орбитали $t_{2g}$ на орбиталь $e_g$, т. е. равна величине $\Delta$.

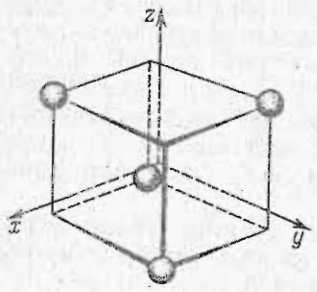



Рис. 1.57. Расположение координатных осей для тетраэдрического комплекса

Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы $d$-элементов вставных декад окрашены, а ионы, имеющие электронную конфигурацию благородных газов (ионы $s$- и $p$-элементов), бесцветны. В ионах $d$-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на $s$- и $p$-орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы $Cu^+$ бесцветны, тогда как ионы $Cu^{2+}$ окрашены: ион $Cu^+$ имеет конфигурацию $d^{10}$, в нем заполнены все $d$-орбитали, поэтому переходы электронов с одной $d$-орбитали на другую невозможны, у иона $Cu^{2+}$ ($d^9$) одна $d$-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию $d^{10}$ ионы $Ag^+$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ и $Hg^{2+}$.

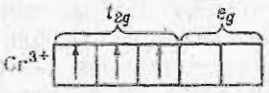
Как уже указывалось, энергия $\Delta$, характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения $\Delta$, показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следующий ряд:

$$CN^- > NO_2^- > \text{Этилендиамин} > NH_3 > SCN^- >$$

$$> H_2O > F^- > COO^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

Приведенная последовательность называется *спектрохимическим рядом лигандов.*

Если число $d$-электронов у комплексообразователя не превышает число $d$-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три $d$-электрона иона $Cr^{3+}$ в октаэдрическом поле занимают три $d$-орбитали с низкой энергией:




Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, так как электроны $t_{2g}$-орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов $Cr^{3+}$ известно очень много.

Как было известно ранее (в разд. 1.4), электроны распределяются по орбиталям в соответствии с правилом Хунда: при достаточном числе орбиталей на каждой из них располагается по одному электрону. Это объясняется тем, что электроны отталкиваются друг от друга и потому стремятся занять разные орбитали. Для того чтобы перевести электрон с орбитали, где он один, на другую орбиталь, где уже имеется электрон, требуется затрата некоторого количества энергии $P$. Величина $P$ может быть определена квантово-механическим расчетом. При наличии в ионе комплексообразователя большего числа электронов, чем число орбиталей с низкой энергией, возможны два

*Таблица 1.13. Энергетические характеристики ионов-комплексообразователей в октаэдрическом поле лигандов*

| Конфигурация иона | Ион | $P$, кДж/моль | Лиганды | $\Delta$, кДж/моль | Спиновое состояние |
|---|---|---|---|---|---|
| $d^4$ | $Cr^{2+}$ | 281 | $H_2O$ | 166 | Высокое |
| | $Mn^{3+}$ | 335 | $H_2O$ | 251 | " |
| $d^5$ | $Mn^{2+}$ | 305 | $H_2O$ | 93 | " |
| | $Fe^{3+}$ | 359 | $H_2O$ | 163 | " |
| $d^6$ | $Fe^{2+}$ | 210 | $H_2O$ | 124 | " |
| | | | $CN^-$ | 395 | Низкое |
| | $Co^{3+}$ | 251 | $F^-$ | 155 | Высокое |
| | | | $NH_3$ | 275 | Низкое |
| $d^7$ | $Co^{2+}$ | 269 | $H_2O$ | 111 | Высокое |

варианта заполнения орбиталей электронами. Если энергия расщепления $d$-орбиталей меньше энергии $P$, т. е. $\Delta < P$, то электроны центрального иона в комплексе занимают те же орбитали, что и в свободном ионе. Ион комплексообразователя находится в состоянии с *высоким спином*. При условии же $\Delta > P$ поле лигандов вызывает переход электронов в уже занятые орбитали с более низкой энергией. В результате спаривания электронов суммарный спин уменьшается, т. е. ион-комплексообразователь переходит в состояние с *низким спином*.

В табл. 1.13 для некоторых комплексов приведены величины $\Delta$, определенные из спектров поглощения, вычисленные значения энергии $P$ и данные о спиновом состоянии иона, полученные по результатам исследования магнитных свойств соединений. Как видно, приведенные в табл. 1.13 сведения находятся в соответствии с теорией кристаллического поля.

В низкоспиновых комплексах ион $Co^{3+}$ ($d^6$) имеет $d$-электроны только на слабо экранирующих ядро низкоэнергетических $t_{2g}$-орбиталях, благодаря этому такие комплексы $Co^{3+}$ весьма прочны и их известно очень много.

Неполное укомплектование электронами орбиталей $t_{2g}$ или $e_g$ нарушает симметрию комплексов; это нарушение может быть очень сильным. Так, у иона $Cu^{2+}$, имеющего конфигурацию $d^9$, в октаэдрическом окружении на орбитали $d_{x^2-y^2}$ находится только один электрон. Эта орбиталь экранирует заряд ядра меньше, чем другие, поэтому хотя для иона $Cu^{2+}$ характерно координационное число 6, однако лиганды образуют вокруг иона $Cu^{2+}$ сильно искаженный октаэдр, в котором четыре лиганда, находящиеся в плоскости $xy$, прочно связаны с ионом $Cu^{2+}$ и приближены к нему, а два других лиганда связаны слабо и удалены. В некоторых комплексах $Cu^{2+}$ два слабо связанных лиганда не удерживаются и тогда координационное число $Cu^{2+}$ становится равным 4, а строение комплексов – плоским квадратным. Еще значительнее действие рассмотренных факторов в комплексах ионов $Ni^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$, имеющих конфигурацию $d^8$. Многие



комплексы $Ni^{2+}$ и все комплексы $Pd^{2+}$ и $Pt^{2+}$ имеют плоское квадратное строение.

Действие поля лигандов оказывает влияние на различные свойства соединений $d$-элементов. Следует иметь в виду, что ионы в водных растворах образуют гидратные комплексы. В кристаллах ионы находятся в окружении своих соседей, т. е. в состоянии, аналогичном тому, которое имеет место в комплексах. Ниже в качестве примера рассмотрена закономерность изменения радиусов ионов в рядах $d$-элементов.

Радиусы ионов элементов вставных декад имеют тенденцию уменьшаться с ростом порядкового номера элемента ($d$-сжатие), хотя зависимость радиусов ионов от заряда ядра имеет довольно сложный характер. Ход изменения радиуса $r_i$ двухзарядных ионов, находящихся в октаэдрическом окружении, в ряду $Ca^{2+} - Zn^{2+}$ (от $Z = 20$ до $Z = 30$) представлен на рис. 1.58. Неравномерное изменение $r_i$ хорошо объясняет теория кристаллического поля. Действительно, при переходе от $Ca^{2+}$ к $V^{2+}$ $d$-электроны попадают на слабо экранирующие $t_{2g}$-орбитали, что обусловливает сильное уменьшение радиуса иона при возрастании заряда ядра. В ионах $Cr^{2+}$ и $Mn^{2+}$ заполняются сильно экранирующие $e_g$-орбитали и радиус ионов при увеличении заряда ядра не уменьшается, а растет. Аналогичная зависимость наблюдается у следующих элементов: электроны заполняют сначала $t_{2g}$-орбитали, а затем $e_g$-орбитали.

От значений ионных радиусов зависит прочность связи в соединениях, кислотно-основные свойства и другие характеристики, и в изменении многих свойств в ряду $d$-элементов наблюдаются закономерности, выражаемые аналогичными «двугорбыми» кривыми.

**6. Объяснение комплексообразования методом молекулярных орбиталей.** Поскольку теория кристаллического поля рассматривает центральную частицу комплекса как ион, ее результаты нельзя считать удовлетворительными, если связь комплексообразователя с лигандами далека от ионной. О неточности ионной модели свидетельствует и спектрохимический ряд. Например, в этом ряду ион $CN^-$ предшествует иону $F^-$, однако радиус иона $F^-$ меньше, чем у иона $CN^-$, и на основании электростатических представлений следовало бы ожидать большего воздействия на центральный ион иона $F^-$, чем $CN^-$.

Наиболее строгое объяснение природы связи в комплексных соединениях достигается применением метода

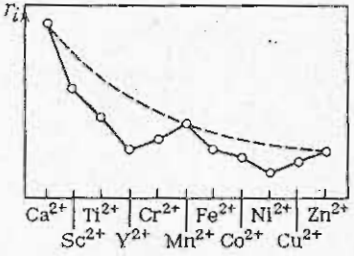



Рис. 1.58. Изменение радиусов ионов в ряду $Ca^{2+}$–$Zn^{2+}$

*Таблица 1.14. Молекулярные σ-орбитали в октаэдрических комплексах*

| Обозначение МО | АО металла | Групповая орбиталь лигандов |
|---|---|---|
| $a_{1g}$ | $ns$ | $1/\sqrt{6}\ (\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$ |
| | $np_x$ | $1/\sqrt{2}\ (\sigma_1-\sigma_3)$ |
| $t_{1u}$ | $np_y$ | $1/\sqrt{2}\ (\sigma_2-\sigma_4)$ |
| | $np_z$ | $1/\sqrt{2}\ (\sigma_5-\sigma_6)$ |
| | $(n-1)d_{z^2}$ | $(1/2\sqrt{3})\,2(\sigma_5+\sigma_6)-(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$ |
| $e_g$ | $(n-1)d_{x^2-y^2}$ | $1/2\ (\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$ |

молекулярных орбиталей (метода МО). Этот метод значительно сложнее теории кристаллического поля; расчет энергии связи в комплексных соединениях по методу МО требует использования мощных ЭВМ (по теории кристаллического поля расчеты несравненно проще, и ею нередко пользуются при рассмотрении объектов, к которым она не вполне применима, для получения ориентировочных оценок).

Для комплекса волновая функция молекулярной орбитали $\psi_{MO}$ представляет собой линейную комбинацию, состоящую из волновых функций орбитали центрального атома металла $\varphi_M$ и групповой орбитали лигандов $\Sigma c\varphi_L$ (линейная комбинация определенных орбиталей лигандов):

$$\psi_{MO} = \alpha\varphi_M \pm \beta\Sigma c\varphi_L, \qquad (1.61)$$

где $\alpha$ и $\beta$ – коэффициенты, выбираемые, как и коэффициенты $c$, с помощью вариационного метода.

Знак плюс в уравнении (1.61) отвечает связывающей молекулярной орбитали, минус – разрыхляющей орбитали.

В табл. 1.14 представлены орбитали центрального атома-металла (АО металла) и групповые орбитали лигандов, образующие молекулярные σ-орбитали в октаэдрических комплексах. Буквами $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$ и т. д. обозначены орбитали лигандов, перекрывающиеся с орбиталями центрального атома по σ-типу, т. е. расположенные вдоль линий, соединяющих частицы лигандов с центральным атомом. Например, если лигандами являются молекулы аммиака, то σ обозначает одну из $sp^3$-гибридных орбиталей атома азота (см. разд. 2.5), занятую неподеленной парой электронов и направленную к атому металла. Индексы при σ-орбиталях соответствуют определенной нумерации лигандов

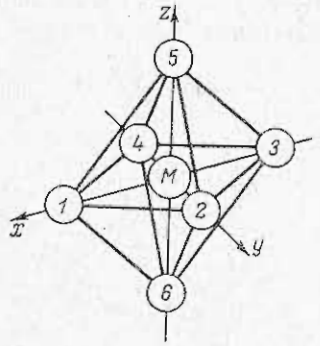



Рис. 1.59. Расположение координат и нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе



(рис. 1.59). Обозначения молекулярных орбиталей ($a_{1g}$ и др.) взяты из теории симметрии.

Сопоставляя данные табл. 1.14, рис. 1.59 и рис. 1.7, легко заметить, что в групповую орбиталь входят лишь те орбитали лигандов, которые перекрываются по σ-типу с соответствующей орбиталью металла. Так, $s$-орбиталь металла одинаково перекрывается с орбиталями всех шести лигандов, $p_x$-орбиталь перекрывается только с орбиталями лигандов 1 и 3 и т. д.

Из сопоставления рис. 1.7 и 1.60 следует также, что $t_{2g}$-орбитали металла не могут перекрываться по σ-типу с орбиталями лигандов; орбитали $t_{2g}$ могут перекрываться по π-типу с теми орбиталями лигандов, которые обладают подходящей для этого симметрией. Многие лиганды (в частности, $NH_3$, $H_2O$, галогенид-ионы) не имеют таких орбиталей с энергией, близкой к энергии $t_{2g}$-орбиталей центрального атома, поэтому между такими лигандами и центральным атомом π-связи не образуются.

Электроны, находящиеся на орбиталях $t_{2g}$ в комплексах, в которых отсутствуют π-связи, имеют энергию, мало отличающуюся от их энергии в несвязанном атоме металла; приближенно можно считать, что эти электроны остаются на своих атомных орбиталях. При строгом рассмотрении считается, что электроны, занимающие в свободном атоме металла орбитали $d_{xy}$, $d_{yz}$ и $d_{xz}$, при образовании комплекса переходят на несвязывающие молекулярные орбитали $t_{2g}$, которые по энергии и форме мало отличаются от атомных орбиталей.

На рис. 1.60 представлена энергетическая диаграмма МО в октаэдрическом комплексе. Переходу электрона с несвязывающей орбитали $t_{2g}$ на разрыхляющую орбиталь $e_g^*$ отвечает энергия расщепления Δ. Таким образом, если в теории кристаллического поля предполагается, что переход, энергия Δ которого определяется из спектральных данных, происходит между АО с низкой энергией ($d_{xz}$, $d_{xy}$, $d_{yz}$) и АО с более высокой энергией ($d_{z^2}$, $d_{x^2-y^2}$), то в теории МО он рассматривается как переход с несвязывающей МО, сходной с атомными $d_{xz}$-, $d_{xy}$-, $d_{yz}$-орбиталями, на разрыхляющую МО, образованную из атомных $d_{z^2}$ или $d_{x^2-y^2}$-орбиталей.

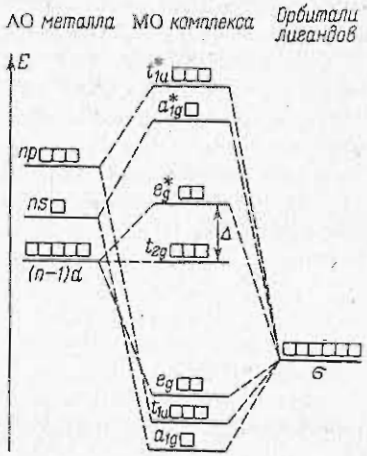



Рис. 1.60. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей в октаэдрическом комплексе.

Ячейки показывают, сколько орбиталей содержит данный энергетический уровень

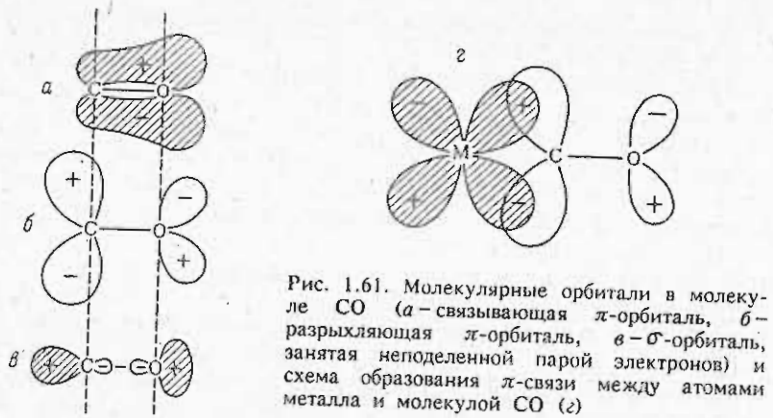


Рис. 1.61. Молекулярные орбитали в молекуле CO (*а* – связывающая $\pi$-орбиталь, *б* – разрыхляющая $\pi$-орбиталь, *в* – $\sigma$-орбиталь, занятая неподеленной парой электронов) и схема образования $\pi$-связи между атомами металла и молекулой CO (*г*)

Ряд лигандов (CO, $CN^-$ и др.) имеет орбитали, которые могут перекрываться с $d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$-орбиталями металла по $\pi$-типу. Таковыми являются не занятые электронами разрыхляющие МО в этих частицах.

На рис. 1.61*а, б, в* показаны орбитали в молекуле CO (штриховкой отмечены орбитали, занятые электронами). Аналогичные МО имеются в ионе $CN^-$. Частицы CO и $CN^-$ изоэлектронны: они содержат одинаковое число электронов и отличаются лишь зарядом ядра одного из атомов (для кислорода $Z = 8$, для азота $Z = 7$). В этих частицах МО, занятые неподеленными парами электронов, близки к *sp*-гибридным АО. Они образуют $\sigma$-связи с атомами металла. Свободные разрыхляющие МО в $CN^-$ или CO дают $\pi$-связи с $d_{xy}$, $d_{yz}$ и $d_{xz}$-орбиталями атома металла. В результате лиганд весьма прочно связывается с центральным атомом. Схема образования связей показана на рис.1.62*г*. Связи металл–лиганд в комплексных цианидах и карбонилах (соединения металлов с CO) очень прочны, поскольку в таких соединениях орбиталь $t_{2g}$ становится связывающей, уровень ее энергии снижается и разность энергий $\Delta$ увеличивается. Это объясняет положение $CN^-$ в спектрохимическом ряду.

В рассмотренных комплексах реализуется особый вид донорно-акцепторной связи, когда комплексообразователь является одновременно и акцептором (принимает неподеленную пару лиганда) и донором (поставляет свои *d*-электроны на орбиталь лиганда). Химическая связь, образованная орбиталью центрального атома, заполненной электронами, и свободной орбиталью лиганда, называется *дативной связью*.

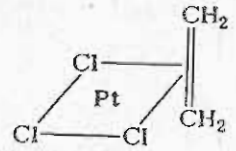



Рис. 1.62. Строение иона $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$



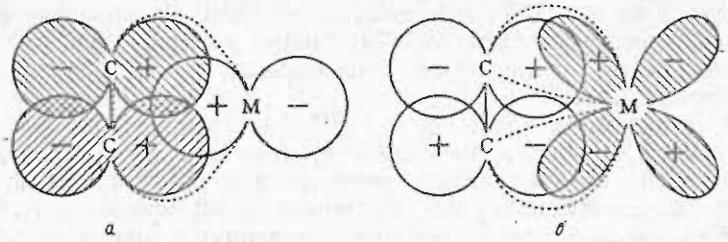


Рис. 1.63. Схема образования связей в $\pi$-комплексе с этиленом в качестве лиганда:
*а* – перекрывание связывающей $\pi$-МО лиганда и *p*-орбитали металла; *б* – перекрывание разрыхляющей $\pi$-МО лиганда и *d*-орбитали металла

Поступление электронов металла на разрыхляющую орбиталь лиганда ослабляет связь между атомами, из которых состоит лиганд. Это можно обнаружить экспериментально. Изучение молекулярных спектров и определение структуры соединений позволяют найти расстояние между атомами $r_0$ и силовую константу связи $k$. Чем меньше $r_0$ и больше $k$, тем прочнее связь. Было обнаружено, что связь $C^-{=}O^+$ в карбонилах длиннее и $k$ имеет меньшее значение, чем в свободной молекуле CO. Так, для молекулы CO величины $r_0$ и $k$ составляют 113 пм и 1902 Н/м, а для связи $C^-{=}O^+$ в $Ni(CO)_4$ они равны 115 пм и 1620 Н/м.

Известно много комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы, содержащие $\pi$-связи. Эти вещества называют $\pi$-комплексами. Их представителями являются $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ – соль Цейзе, $Fe(C_5H_5)_2$ – ферроцен, $Cr(C_6H_6)_2$ – дибензолхром. Поскольку в таких комплексах содержатся неполярные лиганды, невозможно объяснить образование этих соединений как с помощью простых электростатических представлений, так и на основании теории кристаллического поля. Связь в этих соединениях легко объяснима с помощью теории молекулярных орбиталей.

На рис. 1.62 изображено установленное методом рентгеноструктурного анализа строение иона $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$. Молекула этилена $C_2H_4$ расположена перпендикулярно плоскости, в которой лежат атомы хлора. Построение молекулярных орбиталей, связывающих центральный атом M и лиганд $C_2H_4$, схематически представлено на рис. 1.63. Сплошной линией показаны орбитали центрального атома (иона) M и лиганда, пунктиром – обра-

зующиеся из них МО комплекса. Штриховка показывает, что орбиталь занята электронами. Как видно из рис. 1.63, в образовании связи участвуют как связывающие, так и разрыхляющие $\pi$-орбитали $C_2H_4$.

В соединениях $Fe(C_5H_5)_2$ и $Cr(C_6H_6)_2$ атом металла расположен между двумя плоскими циклическими молекулами. Подобные вещества называются *сэндвич-соединениями*. В этих соединениях связь образуется также за счет перекрывания атомных $d$-орбиталей металла и имеющих различные знаки лепестков $p$-орбиталей углерода, из которых образуется МО в лигандах $C_5H_5^-$ и $C_6H_6$.

## 2.8. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Если водород соединен с сильно электроотрицательным элементом (F, O, N и др.), он может образовать еще одну дополнительную *водородную связь*, правда, значительно менее прочную, чем обычная ковалентная связь. Способность атома водорода связывать два атома электроотрицательных элементов впервые была установлена в 80-х годах прошлого столетия русскими учеными М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым. Хотя энергия водородной связи мала (8–40 кДж/моль), эту связь следует считать разновидностью ковалентной связи, так как она обладает свойствами направленности и насыщенности.

Механизм образования водородной связи в значительной степени сводится к донорно-акцепторному взаимодействию (донор электронной пары – атом электроотрицательного элемента, акцептор – протон). Перекрывающиеся орбитали атомов во фрагменте Э–H···Э образуют трехцентровые молекулярные орбитали, подобные рассмотренным ранее (см. разд. 2.5).

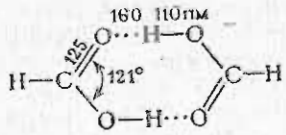
Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Она характерна прежде всего для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы. Соответственно меняется и энергия водородной связи. Так, энергия водородной связи H···F (эту связь принято обозначать точками) составляет ≈40 кДж, связи H···O ≈ 20 кДж, H···N ≈ 8 кДж. Соседство электроотрицательных атомов может активировать образование водородной связи у атомов CH-групп (хотя электроотрицательность углерода и водорода почти одинаковы). Этим объясняется возникновение водородных связей между молекулами в жидких HCN, $CF_3H$ и др.

Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и более сложные ассоциаты. Последние могут иметь линейное, разветвленное или кольцевое строение.

Например, муравьиная кислота как в жидкой, так и в газообразной фазе существует главным образом в виде димера, его



структура




установлена методом электронографии.

В парах фтороводорода находятся полимерные молекулы $(HF)_n$; при температуре кипения HF среднее значение $n$ близко к 4. Способность к ассоциации молекул характерна для воды, жидкого аммиака, спиртов и многих других жидкостей (в отличие от неассоциированных жидкостей, например углеводородов). Ассоциация приводит к повышению температуры плавления, температуры кипения и теплоты парообразования и др.

Наиболее удобным индикатором водородной связи является температура кипения, так как ее легко измерить. Так, температуры кипения спиртов ROH больше, чем соответствующих меркаптанов RSH. Простые эфиры даже с большой молекулярной массой более летучи, чем спирты, так как в отличие от спиртов, в эфирах все атомы водорода связаны с углеродом и неспособны образовывать водородные связи. Если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления около –100 °C и температуру кипения около –80 °C.

В рядах сходных соединений температуры кипения и теплоты парообразования обычно увеличиваются с ростом молекулярной массы. Однако при переходе от HF к HCl и от $H_2O$ к $H_2S$ температура кипения и теплота парообразования, наоборот, значительно уменьшаются (рис. 1.64). Это объясняется тем, что между молекулами HF и между молекулами $H_2O$ образуются сильные водородные связи.

Благодаря водородным связям фтороводородная кислота, в отличие от ее аналогов HCl, HBr, HI, не является сильной кислотой и образует соли типа $NaHF_2$, $KHF_2$, в которых имеется ион $(FHF)^-$; энергия водородной связи F–H···F$^-$ равна 113 кДж/моль.

Все рассмотренные примеры относились к *межмолекулярной* водородной связи. Нередко водородная связь объединяет части одной молекулы, т. е. является *внутримолекулярной*. Это харак-

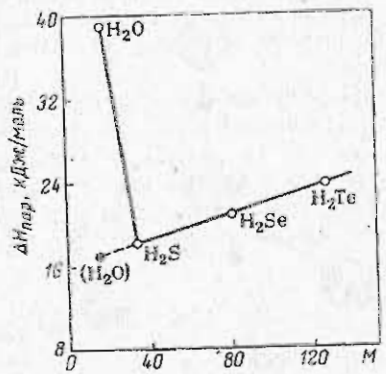
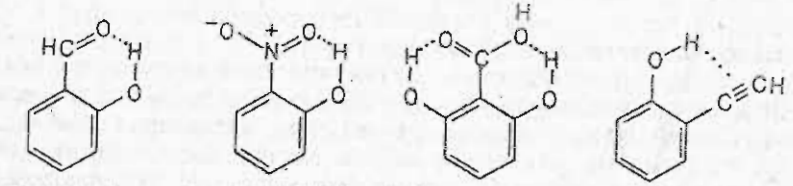



Рис. 1.64. Зависимость теплоты парообразования от молекулярной массы для водородных соединений элементов VI группы

терно для многих органических веществ. Обычно атом водорода во внутримолекулярной водородной связи входит в плоское пяти- или шестичленное кольцо. Вот несколько примеров образования внутримолекулярной водородной связи:



салицило-вый альдегид | о-нитрофенол | 2,6-дигидрокси-бензойная кислота | о-этинилфенол

Если у *о*-нитрофенола водородная связь внутримолекулярная, то у *п*-нитрофенола она межмолекулярная, так как в последнем веществе водород удален от кислорода нитрогруппы.

Степень диссоциации 2,6-дигидроксибензойной кислоты в 0,1 *М* водном растворе при 25 °С приблизительно в 70 раз больше, чем 3,5-дигидроксибензойной. Это объясняется тем, что в 3,5-изомере внутримолекулярная водородная связь почти не проявляется, что усиливает связь О–Н в карбоксильной группе.

Молекула *о*-этинилфенола интересна тем, что в ней водородная связь образуется за счет π-электронов тройной связи.

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. На рис. 1.65 показан фрагмент структуры льда. Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами кислорода, между ними располагаются атомы водорода, два последних соединены с атомом кислорода полярной ковалентной связью ($d = 99$ пм), два других – водородной связью ($d = 176$ пм), т. е. входят в состав двух других молекул $H_2O$. Создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки. Этим объясняется небольшая плотность льда.

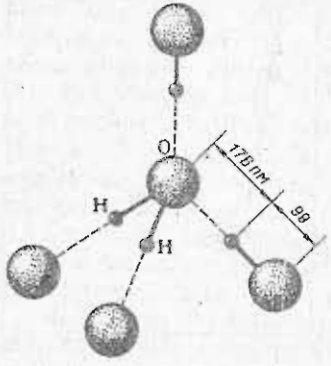



Рис. 1.65. Водородные связи между молекулами воды в структуре льда

При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10%), это несколько сближает молекулы $H_2O$, поэтому вода немного плотнее льда. Нагревание воды, с одной стороны, приводит к ее расширению, т. е. к увеличению объема, с другой стороны, оно вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. В результате зависимость плотности воды от температуры имеет максимум при 4 °С.

Водородная связь играет большую роль в процессах растворения, так как растворимость зависит и от способности вещества давать водородные связи с растворителем. Например, сахар, молекулы которого имеют много ОН-групп, способных образовывать водородные связи, очень хорошо растворим в воде. Наоборот, отсутствием влияния водородной связи можно объяснить те случаи, когда полярные соединения не растворимы в воде. Так, полярный этилиодид хорошо растворяет неполярный нафталин, а сам не растворяется в таком полярном растворителе, как вода.

*Часть вторая*

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## ГЛАВА 4

## ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика представляет собой научную дисциплину, которая изучает 1) переход энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой; 2) энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы; 3) возможность и направление самопроизвольного протекания процессов. Наряду с учением о строении вещества термодинамика является теоретической основой современной неорганической химии (*химическая термодинамика*).

### 4.1. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии. Этот закон выражается равенством

$$Q = \Delta U + A, \qquad (2.1)$$

которое означает, что если к системе (веществу или совокупности веществ) подводится теплота $Q$, то в общем случае она расходуется на изменение внутренней энергии $\Delta U$ и на совершение работы $A$. Под *внутренней энергией* системы $U$ подразумевается общий ее запас (включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т. д., т. е. все виды энергии, кроме кинетической энергии системы как целого и ее потенциальной энергии).

Под работой $A$ имеют в виду работу против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое или магнитное поле и т. д.). Работу $A$, совершаемую системой при переходе из состояния 1, характеризуемого объемом $V_1$, в состояние 2 (объем $V_2$), удобно представить в виде суммы

$$A = A' + \int_{V_1}^{V_2} p\,dV, \qquad (2.2)$$

где $A'$ – работа против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления $p$; $V$ – объем системы.

Если изучаемая система находится только под действием давления, то равенство (2.2) примет вид

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \qquad (2.3)$$



В частности, работа, производимая в изобарном процессе ($p = \text{const}$), равна

$$A = p\,(V_2 - V_1) = p\Delta V, \qquad (2.4)$$

где $\Delta V$ – изменение объема системы в процессе.

Для системы, в которой осуществляется химическая реакция, величина $\Delta V$ равна разности между суммарными объемами продуктов реакции и исходных веществ. Так, в результате химического процесса, записанного в общем виде (заглавные буквы – вещества, строчные – коэффициенты)

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

изменение объема системы составит

$$\Delta V = \sum V_{\text{кон}} - \sum V_{\text{исх}} = (dV_D + eV_E + \ldots) - (aV_A + bV_B + \ldots),$$

где $V_A$, $V_B$, ..., $V_D$, $V_E$ – мольные объемы веществ A, B, ...,D, E ...; индексы «кон» и «исх» относятся соответственно к продуктам реакции и исходным веществам.

Применительно к изобарному процессу закон сохранения энергии (2.1) запишется так:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad (2.5)$$

Сумму внутренней энергии и произведения объема вещества на внешнее давление называют *энтальпией* (эту величину обозначают буквой $H$):

$$H = U + pV. \qquad (2.6)$$

Энтальпия, подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии, является характеристикой состояния системы. Научное и практическое значение имеет изменение энтальпии в ходе процесса, т. е. разность $\Delta H = H_2 - H_1$ (абсолютные значения $H$ неизвестны, так как точно не известна величина внутренней энергии $U$).

### 4.2. ТЕРМОХИМИЯ

Химические процессы протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты: первые называются *экзотермическими*, вторые – *эндотермическими*. Количество выделенной (или поглощенной) теплоты называют *тепловым эффектом* процесса. (В дальнейшем ради краткости наряду с термином «тепловой эффект процесса» используется термин «теплота процесса».) Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается *термохимия*.

Почти все процессы протекают или при постоянном объеме, т. е. в закрытом сосуде, например в автоклаве, или при по-

стоянном давлении, т. е. в открытом сосуде, например в колбе, причем подавляющее большинство процессов проводится при $p = const$. Изобарный режим (как правило, $p = 101$ кПа) наиболее типичен для лабораторных и промышленных процессов. Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект при $p$, $T = \text{const}$, т. е. энтальпию процесса $\Delta H$, характеризующую «теплоспособность системы» в данном процессе (не следует путать $\Delta H$ – энтальпию процесса с величиной $H$ – энтальпией системы).

В соответствии с (2.6) для изобарного процесса имеем:

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{кон} - \sum H_{исх}. \qquad (2.7)$$

Тепловой эффект изохорных процессов ($V = \text{const}$) равен:

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{кон} - \sum U_{исх}. \qquad (2.8)$$

Из приведенных уравнений видно, что $Q_p \neq Q_V$, таким образом, тепловой эффект реакции зависит от условий ее протекания.

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре ($\Delta H$ процесса), называются *термохимическими*. Тепловой эффект $\Delta H$ считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным для экзотермических (рис. 2.1). Значение $\Delta H$ реакции (в кДж) записывают после уравнения реакции (через точку с запятой), при этом значение $\Delta H$ относят к числу молей веществ, участвующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами, они бывают не равны 1 и дробными (поэтому слово «моль» в единицах энтальпии кДж/моль опускают). Кроме того, в термохимических уравнениях отмечают состояние веществ: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворенное (считают, что раствор по свойствам не отличается от предельно разбавленного, если это не так, то указывают концентрацию растворенного вещества). Если специально не оговорено, то энтальпия реакции приводится для стандартной температуры 25 °С (298;15 К) и стандартного давления 101 кПа (1 атм), т. е. указывается *стандартная энтальпия* $\Delta H^\circ$. В термохимических уравнениях между системами реагентов и продуктов реакции ставят знак равенства (а не стрелку).

Так, запись

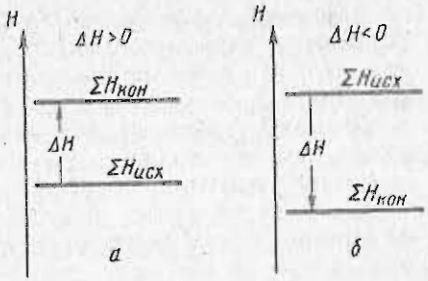
$$^1/_2H_2(г) + {}^1/_2Cl_2(г) = HCl(г);\ \Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}$$

означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль хлороводорода при 25 °С и 101 кПа сопровождается выделением теплоты, равной * 92 кДж.

*В примерах приводятся округленные значения $\Delta H$ с точностью до 1 кДж.



Рис. 2.1. Энтальпийная диаграмма для эндотермического (*а*) и экзотермического (*б*) процессов




Изменение энтальпии $\Delta H$ может быть найдено не только для химических реакций, но и для других процессов, в частности, для фазовых переходов. *Фаза* – однородная, т. е. имеющая одинаковые состав и свойства во всех своих точках часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела. Например, в растворе с осадком имеются две фазы: твердая – осадок и жидкая – раствор. Понятие фазы не следует смешивать с понятием о веществе. В приведенном примере раствор может состоять из многих веществ, но это одна фаза. *Фазовыми переходами* называют превращения одной фазы в другую. К фазовым переходам относятся такие процессы, как плавление, испарение, возгонка, и обратные процессы – затвердевание, конденсация, сублимация, а также переход кристаллического вещества в другую форму.

На практике для измерения тепловых эффектов применяют калориметры. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд с жидкостью (обычно водой), в котором размещается камера для проведения исследуемой реакции. Вся калориметрическая система окружена оболочкой из плохо проводящего теплоту материала. Если допустить отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой (для этого изучаемый процесс нужно проводить как можно быстрее), то выполняется соотношение

$$\Delta H = C\Delta T, \qquad (2.9)$$

где $C$ – теплоемкость калориметрического сосуда и исследуемого вещества; $\Delta T$ – изменение температуры.

Таким образом, тепловой эффект может быть рассчитан по результатам измерения подъема (снижения) температуры в калориметре при известной теплоемкости калориметрической системы.

## 4.3. ЗАКОН ГЕССА

Основной закон термохимии сформулирован русским ученым Г. И. Гессом (1840 г.): если из данных исходных веществ можно получить различными способами заданные конечные продукты, то независимо от путей получения (например, от вида промежуточных продуктов) суммарный тепловой эффект будет одним и тем же. Таким образом,

тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода исходных веществ к продуктам реакции.

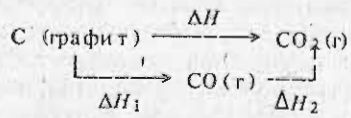
Закон Гесса справедлив для химических процессов, происходящих при постоянном объеме системы ($V = \text{const}$) или при постоянном давлении ($p = \text{const}$). Предполагается также, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова ($T = \text{const}$) и что система не совершает никакой работы, кроме работы против внешнего давления, связанной с изменением объема при $p = \text{const}$). Смысл закона Гесса покажем на примере получения диоксида углерода из графита двумя путями:

$$\text{I. C (графит)} + {}^1/_2\text{O}_2\ \text{(г)} = \text{CO (г)};\ \Delta H_1$$

$$\text{CO (г)} + {}^1/_2\text{O}_2\ \text{(г)} = \text{CO}_2\text{(г)};\ \Delta H_2$$

$$\text{II. C (графит)} + \text{O}_2\text{(г)} = \text{CO}_2\text{(г)};\ \Delta H$$

Представим эти реакции следующей схемой:




Очевидно

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ или } \Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0. \qquad (2.10)$$

Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $p_{\text{исх}} = p_{\text{кон}}$, то независимо от того, сгорает графит сразу до $CO_2$ или сначала образуется CO, а затем $CO_2$, тепловой эффект будет одним и тем же. Из (2.10), в частности, следует, что

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2. \qquad (2.11)$$

Следовательно, измерив $\Delta H$ и $\Delta H_2$, можно рассчитать величину $\Delta H_1$, которую опытным путем найти сложно (при сгорании углерода в общем случае получается смесь CO и $CO_2$ и каким именно образом выделяемая теплота распределяется между CO и $CO_2$, решить трудно).

Из закона Гесса, который является одним из следствий закона сохранения энергии, вытекает ряд выводов. Наиболее важны из них два: 1) тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования ($\Delta H_f$) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ; 2) тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ($\Delta H_c$) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.



Первое следствие имеет общее значение, второе важно для изучения свойств органических соединений и процессов с их участием.

При алгебраическом суммировании теплот образования (сгорания) следует учитывать стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях. Так, для реакции

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

$$\Delta H = [d\Delta H_f(D) + e\Delta H_f(E) + \ldots] - [a\Delta H_f(A) + b\Delta H_f(B) + \ldots], \qquad (2.12)$$

или

$$\Delta H = [a\Delta H_c(A) + b\Delta H_c(B) + \ldots] - [d\Delta H_c(D) + e\Delta H_c(E) + \ldots]. \qquad (2.13)$$

Для того, чтобы с помощью закона Гесса и его следствий можно было проводить расчет тепловых эффектов процессов, используют строго фиксированные понятия теплоты образования и теплоты сгорания, отнесенные к определенным условиям измерения этих величин.

Под *теплотой (энтальпией) образования* понимают тепловой эффект образования 1 моль соединения из простых веществ, обычно находящихся в устойчивом состоянии при 25 °C и 101 кПа. Например, графит, ромбическая сера, жидкий бром, белое олово, кристаллический иод представляют собой устойчивые формы соответствующих простых веществ C, S, $Br_2$, Sn, $I_2$. Энтальпия образования выбранных простых веществ по определению равна нулю. Так, энтальпией образования $KClO_3$ будет тепловой эффект реакции:

$$\text{K (к)} + {}^1/_2\text{Cl}_2\text{(г)} + {}^3/_2\text{O}_2\text{(г)} = \text{KClO}_3\text{(к)}$$

Далеко не всегда величину $\Delta H$ можно определить непосредственно. Так, нельзя провести приведенную реакцию получения $KClO_3$. Закон же Гесса дает возможность вычислить $\Delta H$ этой реакции из энтальпий других процессов [см. выше пример для $\Delta H_f^\circ$ (CO)].

Под *теплотой (энтальпией) сгорания* обычно подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до $CO_2$ (г), $H_2O$ (ж) (продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае).

Согласно приведенным определениям тепловой эффект реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом (реакция этерификации)

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

в соответствии с (2.12) и (2.13) равен:

$$\Delta H = [\Delta H_f\ (CH_3COOC_2H_5) + \Delta H_f\ (H_2O)] - [\Delta H_f\ (CH_3COOH) + \Delta H_f(C_2H_5OH)]$$

$$\text{или } \Delta H = \Delta H_c\ (CH_3COOH) + \Delta H_c\ (C_2H_5OH) - \Delta H_c\ (CH_3COOC_2H_5),$$

$$\text{поскольку } \Delta H_c\ (H_2O) = 0.$$

Как уже указывалось, обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях* – температуре 25 °С (298,15 К) и давлении $p = 101$ кПа. Следует различать понятия *стандартные условия* (включающее стандартную температуру 25 °С) и *стандартное состояние* вещества при $p = 101$ кПа и любой постоянной температуре. Для растворенных веществ за стандартное состояние принято состояние их в растворе с моляльностью, равной единице; при этом предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Определенные для веществ в стандартном состоянии стандартные энтальпии и другие стандартные термодинамические величины обозначают верхним индексом (°), нижним индексом указывают температуру, при которой они определены. Например, запись $\Delta H^\circ_{298}$ означает, что стандартная энтальпия измерена при 298,15 К (знаки, стоящие после запятой в значении температуры, в индексе часто не указывают), или $\Delta H^\circ_{1000}$ – энтальпия определена при 1000 К. *Стандартная энтальпия образования* вещества $\Delta H^\circ_f$ – это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях (индекс «*f*» – сокращение английского слова *formation* – образование).

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы; обычно для термодинамических величин приводят определенные при 298,15 К значения*. Составление таких таблиц упрощает расчеты, так как путем комбинации нескольких сот известных величин можно получить значения $\Delta H^\circ$ для десятков тысяч реакций, не прибегая к эксперименту.

Если требуется определить тепловой эффект процесса при нестандартных температурах и давлениях, то в первом приближении можно принять, что изменения температуры и давления мало отражаются на величине $\Delta H$. Малую чувствительность $\Delta H$ к изменению температуры можно показать на примере реакции

$$C\ (\text{графит}) + CO_2\ (г) = 2CO\ (г)$$

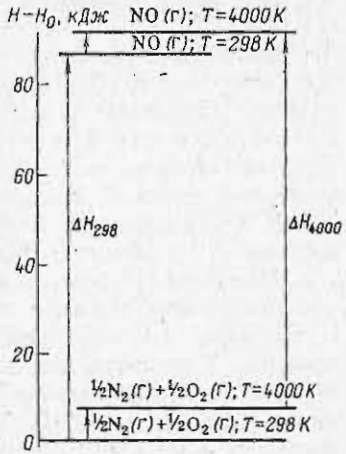
для которой $\Delta H^\circ_{500} = 174$ кДж, а $\Delta H^\circ_{1500} = 165$ кДж, т. е. при изменении температуры на 1000 °С тепловой эффект изменяется всего на 9 кДж.

Энтальпийная диаграмма на рис. 2.2 иллюстрирует влияние температуры на тепловой эффект реакции образования NO (г) из $N_2$ (г) и $O_2$ (г). Так как разность энтальпий исходных веществ

*Далее в тексте приводятся значения термодинамических величин, отнесенные к 298,15 К, поэтому для сокращения записи температура не указывается.



Рис. 2.2. Диаграмма, иллюстрирующая влияние температуры на тепловой эффект реакции $1/2\ N_2\ (г) + 1/2\ O_2\ (г) = NO\ (г)$.
$\Delta H_0$ – сумма энтальпий исходных простых веществ при 298 К




$N_2$ и $O_2$ при 298 и 4000 К (7 кДж) мало отличается от этой величины для продукта реакции NO (5 кДж), следовательно, расход теплоты на синтез NO при температуре электрической дуги (≈ 4000 К) лишь на 2 кДж меньше теплоты, затрачиваемой на проведение синтеза при комнатной температуре.

Следует, однако, иметь в виду, что при большом перепаде температур нельзя принять приближенное соотношение $\Delta H \approx \text{const}$, для ряда процессов, в частности, для реакций в растворах изменение $\Delta H$ с изменением температуры может быть значительным и в узком интервале температур. В общем случае это изменение тем значительнее, чем больше сумма теплоемкостей продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ.

Действительно, при строгом подходе $\Delta H_{T2} \neq \Delta H_{T1}$, причем справедливо соотношение, вытекающее из закона Кирхгофа:

$$\Delta H_{T2} - \Delta H_{T1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{кон}}\, dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{исх}}\, dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p\, dT$$

или, в частности

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p\, dT, \qquad (2.14)$$

где $\Delta C_p$ – алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для реакции

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

$$C_p = [d(C_p)_D + e\,(C_p)_E + \ldots] - [a(C_p)_A + b\,(C_p)_B + \ldots].$$

Обе суммы в квадратных скобках часто мало отличаются друг от друга, т. е.

$$\Delta C_p \approx 0 \text{ и } \Delta H^\circ_{T2} \approx \Delta H^\circ_{T1} (\Delta H^\circ_T \approx \Delta H^\circ_{298}).$$

Еще меньшее влияние на $\Delta H$ оказывает давление, к тому же на практике возможный интервал давлений обычно сравнительно невелик. Так, для реакции

$$^1/_2N_2(г) + {}^3/_2H_2(г) = NH_3\ (г)$$

различие между значениями $\Delta H$ при давлениях 101 и 50500 кПа составляет всего ≈ 5%.

**1. Химические реакции.** Тепловые эффекты химических реакций изменяются в широких пределах. Теплоты образования веществ обычно составляют порядка 80–800 кДж/моль, сравнительно редко снижаясь до 40 и достигая 4000 кДж/моль и более ($\Delta H^\circ_{f298}$ простых веществ по определению равны нулю). Теплоты сгорания, как правило, больше теплот образования и обычно превышают 400 кДж/моль. Если теплоты сгорания всех веществ отрицательны, то теплоты образования не всегда имеют отрицательное значение. Известны вещества, образование которых связано с поглощением теплоты.

В табл. 2.1 приведены значения стандартных теплот образования. Используя данные таких таблиц, можно проводить различные энергетические расчеты. Так, разность теплот образования $H_2O$ (г) и $H_2O$ (ж) отвечает теплоте парообразования воды $\Delta H^\circ_{298} = 44{,}01$ кДж/моль.

К химическим реакциям можно отнести и процесс распада ионных кристаллов на газообразные ионы, например

$$CsF(к) = Cs^+(г) + F^-(г);\ \Delta H = 749\ кДж$$

Тепловой эффект таких процессов называется *энергией кристаллической решетки.* Практический интерес представляют и реакции диссоциации молекул (радикалов) на атомы или ионы:

$$N_2(г) = 2N\ (г);\ \Delta H = 945\ кДж$$

К простейшим химическим процессам можно отнести и отрыв электрона от атома и его присоединение к атому, например

$$Na(г) = Na^+(г) + e^-;\ \Delta H = 497\ кДж$$

$$F(г) + e^- = F^-(г);\ \Delta H = -333\ кДж$$

Энтальпии этих процессов отвечают соответственно первой энергии ионизации (натрия $I_{Na}$) и сродству к электрону (фтора $E_F$).

*Таблица 2.1. Стандартные теплоты образований некоторых веществ и ионов при 298,15 K*

| Вещество | $\Delta H^\circ_f$, кДж/моль | Вещество | $\Delta H^\circ_f$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| AgBr (к) | −100,7 | $H_2O$ (г) | −241,82 |
| $Ag_2CO_3$ (к) | −506,0 | $H_2O$ (ж) | −285,83 |
| $Al_2O_3$ (к, α) | −1675 | $H_2S$ (г) | −21 |
| $AsCl_3$ (ж) | −315 | HgO (к, красный) | −90,9 |
| $BaSO_4$ (к) | −1458 | | |
| C (алмаз) | 1,83 | $Li^+$ (г) | 687 |
| C (графит) | 0 | LiCl (к) | −408,3 |
| $CH_4$ (г) | −74,8 | N (г) | 472,7 |
| CO (г) | −110,5 | NO (г) | 90,2 |
| $CO_2$ (г) | −393,5 | Na (г) | 107,7 |
| $C_2H_2$ (г) | 226,0 | $Na^+$ (г) | 611 |
| $CaSO_4$ (к) | −1433 | NaBr (к) | −361,4 |
| CdO (к) | −259 | NaCl (к) | −411,1 |





| Вещество | $\Delta H^\circ_f$, кДж/моль | Вещество | $\Delta H^\circ_f$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Cl (г) | 121,3 | NaF (к) | −577 |
| $Cl^-$ (г) | −229,4 | NaI (к) | −290,6 |
| $Cs^+$ (г) | 460,0 | O (г) | 249,2 |
| CsF (к) | −555 | $O_3$ (г) | 142 |
| $CuSO_4$ (р) | −843,0 | $OH^-$ (г) | −134,5 |
| F (г) | 79,5 | $SO_2$ (г) | −296,9 |
| $F^-$ (г) | −253,5 | $SrSO_4$ (к) | −1468 |
| $Fe_2O_3$ (к) | −822,2 | TiN (к) | −339 |
| H (г) | 218,0 | $XeF_4$ (к) | −251 |
| $H^+$ (г) | 1536,0 | ZnO (к) | −350,6 |
| HCl (г) | −92,3 | $ZnSO_4$ (р) | −1065 |

*Таблица 2.2. Стандартные теплоты фазовых переходов некоторых веществ при 298,15 K*

| Вещество | $\Delta H^\circ$, кДж/моль | Вещество | $\Delta H^\circ$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Парообразование ($\Delta H^\circ_{пар}$) | | Сублимация ($\Delta H^\circ_{субл}$) | |
| Ag | 251 (2440 K) | $BiCl_3$ | −116 |
| $AsF_3$ | 35 | $I_2$ | −62 |
| | | Tl | −181 |
| $Br_2$ | 32<br>31 (331 K) | Переход из аморфного состояния в кристаллическое ($\Delta H^\circ_{кр}$) | |
| $H_2O$ | 44,0<br>40,9 (373 K) | $B_2O_3$ | −25 |
| | | $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ | −20 |
| Плавление ($\Delta H^\circ_{пл}$) | | Sb | −11 |
| $AlBr_3$ | 11 (370,6 K) | Te | −11 |
| $BF_3$ | 2,0 (145 K) | Полиморфное превращение ($\Delta H_{пол}$) | |
| $SO_3$ | 23 | $Al_2O_3$ (куб. → монокл.) | −6 |
| | | C (графит → алмаз) | 1,8 |
| | | Sn (серое → белое) | −2,1 |

**2. Фазовые переходы.** Тепловые эффекты процессов перехода из одного агрегатного состояния в другое обычно значительно меньше таковых для химических реакций. В частности, теплоты парообразования (при 101 кПа) имеют значения порядка 40 кДж/моль (реже 100 кДж/моль и более), теплоты плавления, перехода из аморфного состояния в кристаллическое и превращения одной модификации в другую – порядка 4–20 кДж/моль. Значения теплот фазовых переходов для ряда веществ приведены в табл. 2.2. Теплоты парообразования велики для тугоплавких (высококипящих) веществ. Так, для вольфрама ($p = 101$ кПа) $\Delta H_{пар} \approx 770$ кДж/моль.

*Таблица 2.3. Теплоты растворения некоторых веществ в воде при 25 °С*
$A+nH_2O(ж)=A[в\ nH_2O(ж)]$

| Вещество | $n$, моль | $\Delta H_p$, кДж/моль | Вещество | $n$, моль | $\Delta H_p$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3OH$ (ж) | ∞ | −1,5 | HF (г) | ∞ | −60,7 |
| $CO_2$ (г) | 1600 | −19,7 | $H_3BO_3$ (к) | ∞ | −21,8 |
| $CaCl_2$ (к) | 100 | −74,8 | $NH_3$ (г) | 100 | −34,1 |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (к) | 400 | 19,1 | $NH_4Cl$ (к) | ∞ | 14,8 |
| $FeCl_3$ (к) | 1000 | −132,4 | NaCl (к) | 200 | 5,1 |
| HBr (г) | ∞ | −85,1 | NaOH (к) | 200 | −42,3 |
| HCl (г) | ∞ | −74,8 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (к) | 400 | 78,5 |

**3. Процессы в растворах.** Стандартные теплоты растворения веществ в воде и других растворителях сравнительно невелики и обычно составляют значение порядка 40 кДж/моль. Теплота растворения менее чувствительна к природе веществ, чем теплоты химических процессов. В табл. 2.3 приведены значения теплот растворения $\Delta H_p$ некоторых веществ. Указанные значения отвечают процессу растворения 1 моль вещества в определенном количестве растворителя ($n$ моль). Величина $\Delta H_p$ зависит от концентрации вещества в растворе. Так, для концентрированного и разбавленного растворов серной кислоты имеем соответственно:

$$H_2SO_4(ж) + 6H_2O(ж) = H_2SO_4 \cdot 6H_2O(ж);\ \Delta H^\circ = -60{,}7\ кДж$$

$$H_2SO_4(ж) + \infty H_2O(ж) = 2H^+(р) + SO_4^{2-}(р);\ \Delta H^\circ = -96{,}8\ кДж$$

Влияние концентрации на теплоту растворения серной кислоты иллюстрирует рис. 2.3.

Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы, так как взаимодействие кислоты и основания в этом случае сводится к процессу

$$H^+(р) + OH^-(р) = H_2O(ж);\ \Delta H^\circ = -56\ кДж$$

Иная закономерность наблюдается для нейтрализации слабых кислот или (и) слабых оснований. В этом случае теплота нейт-

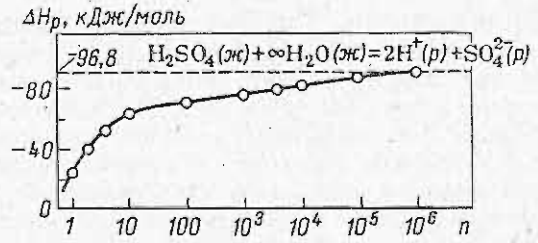



Рис. 2.3. Зависимость теплоты растворения $H_2SO_4$ (ж) в $H_2O$ (ж) при 25° С от числа молей воды $n$



рализации меньше, так как ионизация кислоты (основания) требует затраты энергии.

Термохимические расчеты для реакций, протекающих в растворах, целесообразно проводить исходя не из теплот образования молекул, а из теплот образования ионов. Однако измерить теплоты образования отдельных ионов невозможно, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы противоположного знака. Поэтому при определении теплот образования ионов условились ввести начало отсчета, приняв $\Delta H_f^\circ$ одного из ионов за нуль. Нулевой считают стандартную теплоту образования иона $H^+$(р). Используя эту величину и зная суммы $\Delta H_f^\circ$ для положительных и отрицательных ионов, находят $\Delta H_f^\circ$ отдельных ионов в растворе. Для некоторых ионов значения стандартной теплоты образования приведены в табл. 2.4.

Например, взаимодействие KBr и $AgNO_3$ в водном растворе можно отнести к процессу

$$Ag^+(р) + Br^-(р) = AgBr(к);\ \Delta H = -85\ кДж$$

и тем самым считать, что тепловой эффект реакции не зависит от природы аниона соли серебра и катиона бромида. Это допущение справедливо при условии, что оба реагента в растворе полностью диссоциированы; последнее обеспечивается при достаточном разбавлении раствора (символ «р» и означает весьма большое разбавление).

**4. Некоторые закономерности в изменении теплот образования.** В ряду сходных веществ величины $\Delta H_f^\circ$ меняются закономерно, поэтому закономерно изменяются и тепловые эффекты аналогичных процессов.

Представление о закономерном изменении теплот образования и сгорания можно получить, проследив изменение этих теплот, например, в гомологических рядах органических соединений, в частности $CH_4$, $C_2H_6$, $C_3H_8$, $C_4H_{10}$,..., или в ряду соединений, сгруппированных по какому-либо другому признаку. Так, теплота $\Delta H_f^\circ$ ($\Delta H_c^\circ$) для высших членов гомологического ряда растет линейно с увеличением молекулярной массы соединения. Для

*Таблица 2.4. Стандартные теплоты образования некоторых ионов в водном растворе при 298,15 К*

| Ион | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль | Ион | $\Delta H_f^\circ$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $Ag^+$ | 106 | $Li^+$ | −278 |
| $Br^-$ | −122 | $Mg^{2+}$ | −462 |
| $CO_3^{2-}$ | −677 | $Na^+$ | −240 |
| $Cl^-$ | −167 | $NO_3^-$ | −207 |
| $Cu^{2+}$ | 66 | $OH^-$ | −230 |
| $F^-$ | −334 | $SO_4^{2-}$ | −909 |
| $H^+$ | 0 | $Zn^{2+}$ | −147 |
| $K^+$ | −252 | | |

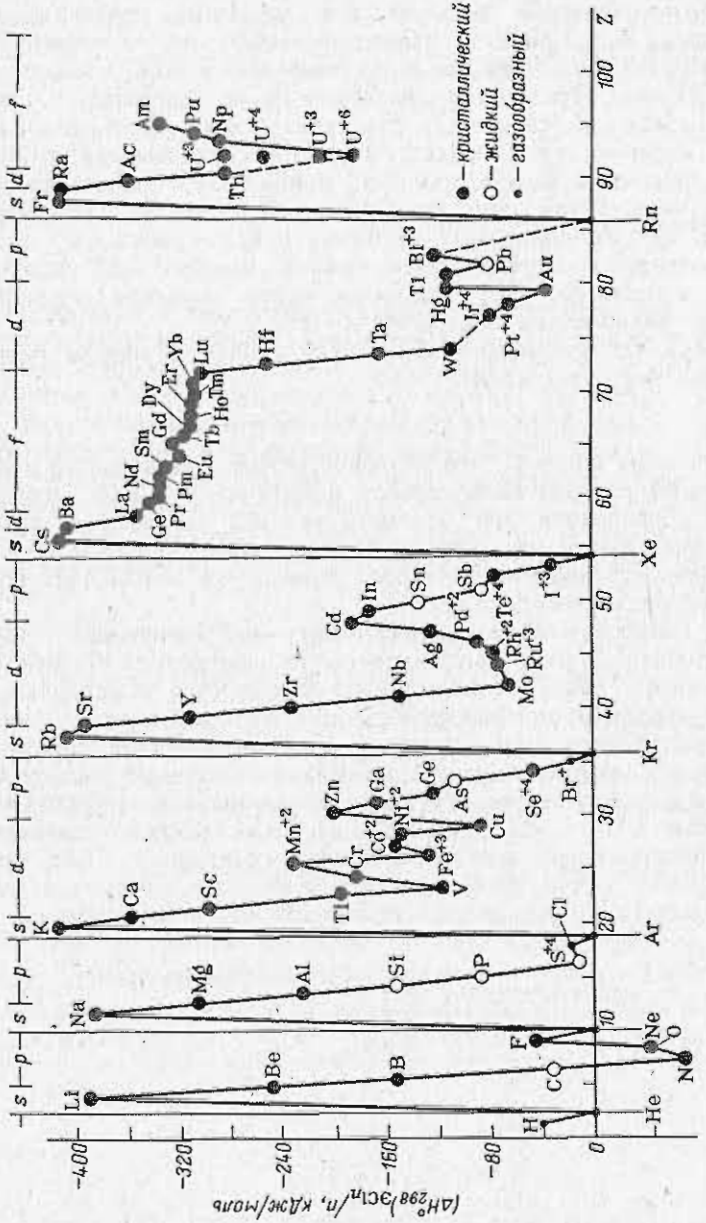



Рис. 2.4. Зависимость стандартной теплоты образования хлоридов от порядкового номера элемента Z

неорганических соединений также прослеживаются определенные закономерности изменения $\Delta H_f^\circ$, например, рост $\Delta H_f^\circ$ в ряду $BeF_2 - MgF_2 - CaF_2$.

Наиболее полное представление об изменении $\Delta H_f^\circ$ можно получить при рассмотрении однотипных соединений элементов всей периодической системы. Зависимость, представленная на рис. 2.4, как бы распадается на несколько областей: зона высоких пиков (хлориды *s*-элементов), область сглаженных и меньших максимумов (хлориды *p*- и *d*-элементов) и область сравнительно небольшого изменения значений $\Delta H_f^\circ$ (хлориды *f*-элементов). Наиболее высокие пики соответствуют хлоридам щелочных металлов, несколько меньшие пики у $ZnCl_2$ и $CdCl_2$.

Данную зависимость нельзя считать строгой и исчерпывающей. Для многих соединений значения $\Delta H_f^\circ$ неизвестны или определены лишь для газообразного и жидкого состояний. Кроме того, неизвестны значения $\Delta H_f^\circ$ для ряда соединений, в которых элемент находится в степени окисления, отвечающей номеру группы периодической системы или близкой к нему. Увеличение степени окисления приводит к уменьшению отнесенной к эквиваленту $\Delta H_f^\circ$ (это видно на примере $UCl_n$). Наконец, надо учитывать и различия в характере связи, координации и т. д. Тем не менее, зависимость на рис. 2.4 дает общее представление о периодичности свойств и свидетельствует об определенных закономерностях в изменении $\Delta H_f^\circ$ хлоридов. В частности, если соединить точки, относящиеся к хлоридам элементов III группы, то можно убедиться в более закономерном изменении значений $\Delta H_f^\circ$ в ряду $BCl_3 - AlCl_3 - ScCl_3 - YCl_3 - LaCl_3 - AcCl_3$ по сравнению с рядом $BCl_3 - AlCl_3 - GaCl_3 - InCl_3 - TlCl_3$. Этот пример показывает проявление в III группе *вторичной периодичности*. Подобного рода зависимости можно построить и для других веществ (бромиды, оксиды, сульфиды и т. д.).

## 4.5. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Среди химических реакций наряду с процессами, которые, начиная протекать в одном направлении, затем идут в обоих направлениях (за счет взаимодействия продуктов реакции), т. е. являются двусторонними, встречаются и такие, которые протекают практически односторонне, до полного превращения исходных веществ. Первые процессы, к которым относятся подавляющее большинство реакций, принято называть *химически обратимыми*, вторые – *химически необратимыми*.

Теоретически для необратимых процессов можно подобрать условия, при которых они протекают обратимо, т. е. в принципе все реакции можно считать обратимыми, однако химику обычно приходится проводить процессы, в которых преобладает реакция, идущая в одном направлении. Необратимыми реакциями

считают те, продукты которых удаляются из сферы реакции (выпадение осадка, выделение газа, образование при ионных реакциях практически недиссоциирующих продуктов) или же когда за счет огромного избытка исходных веществ противоположный процесс практически подавляется. Таким образом, естественное или искусственное исключение возможности протекания обратной реакции позволяет довести процесс практически до конца.

Примерами реакций, протекающих весьма полно, могут служить такие процессы, как взаимодействие растворенных хлорида бария и сульфата натрия, бромида меди с аммиаком, нейтрализация хлороводородной кислоты раствором гидроксида натрия. Это все примеры практически необратимых процессов, так как и $BaSO_4$ несколько растворим, и комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, образующийся во второй реакции, не абсолютно устойчив, и $H_2O$ немного диссоциирует. Примерами совершенно необратимых процессов могут служить разложение бертолетовой соли и азида свинца

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2;$$

$$Pb(N_3)_2 \longrightarrow Pb + 3N_2$$

В обычных условиях нельзя получить бертолетову соль непосредственно из хлорида калия и кислорода, невозможен также синтез азида свинца из свинца и азота.

В обратимом процессе через некоторое время устанавливается химическое равновесие. *Равновесным состоянием* называется такое термодинамическое состояние системы, когда при постоянных внешних условиях параметры системы (состав, давление и др.) не изменяются во времени, причем стабильность характеристик системы не обусловлена протеканием какого-либо процесса с участием внешней среды *. Истинное равновесие является динамическим – постоянство свойств системы обусловлено не отсутствием процессов на молекулярном уровне, а одинаковой скоростью прямого и обратного процессов.

*Истинное (устойчивое) равновесие* характеризуется следующими признаками: а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени; б) при наличии внешних воздействий, сколь бы малы они ни были, система реагирует на эти изменения, переходя в другое состояние равновесия. Если внешнее воздействие прекращается, система вновь возвращается в исходное состояние. При истинном равновесии между действием (изменение температуры, давления

* Часто приходится встречаться с неизменными во времени системами, в которых происходит обмен веществом или энергией с окружающей средой. Примером является бассейн с проточной водой. Тогда имеет место не равновесие, а *стационарное состояние*.



и т. п.) и его результатом существует однозначная количественная связь; в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

Примером системы, находящейся в истинном химическом равновесии, может служить эквимольная смесь газов $CO_2$, $H_2$, CO и $H_2O$, находящаяся над катализатором при 810 °С. Эквимольное соотношение между реагентами сохраняется сколь угодно долго. Повышение температуры вызывает смещение равновесия реакции влево, а охлаждение приводит к сдвигу равновесия вправо:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

(Смещения оказываются тем значительнее, чем больше отличается температура от 810 °С.) При восстановлении первоначальной температуры система возвращается в исходное состояние.

От истинного равновесия следует отличать *кажущееся равновесие*, которое называют также *заторможенным равновесием* или *метастабильным состоянием*. В сущности это состояние нельзя назвать равновесным, так как оно только по одному признаку тождественно истинному равновесию – по неизменности состояния во времени. Так, могут существовать сколь угодно долго (в отсутствие возмущающих факторов) гремучая смесь ($H_2$ с $O_2$) и термит (смесь $Fe_2O_3$ с Al) в условиях, когда эти пары веществ реакционноспособны. Но достаточно в гремучую смесь ввести платинированный асбест, а термит поджечь, как начнется энергичное взаимодействие. Происходят односторонние процессы, сопровождающиеся выделением большого количества теплоты:

$$H_2(г) + {}^1/_2O_2(г) = H_2O(ж);\ \Delta H = -286\ кДж,$$

$$Fe_2O_3(к) + 2Al(к) = Al_2O_3(к) + 2Fe(к);\ \Delta H = -854\ кДж$$

В окружающем нас мире кажущиеся равновесия встречаются очень часто. Например, горючие вещества (древесина, нефть и др.) находятся в контакте с воздухом и не горят, закаленная сталь также находится в состоянии кажущегося равновесия. В то же время в природе и технике имеется много систем, состояние которых близко к истинному равновесию (насыщенные растворы, система пар–жидкость при перегонке и др.).

## 4.6. ЭНТРОПИЯ

Состояние любой совокупности частиц (вещества, системы) можно охарактеризовать двояко: 1) по значениям непосредственно измеряемых свойств вещества, таких, как температура и объем, это характеристики *макросостояния* вещества; 2) по мгновенным характеристикам частиц вещества, а именно, по занимаемым

частицами уровням энергии, это характеристики *микросостояния* вещества. Поскольку тела состоят обычно из огромного числа частиц, имеющих множество доступных уровней энергии, то данному макросостоянию отвечает колоссальное число различимых микросостояний.

Число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию вещества, называется *термодинамической вероятностью* его состояния $W$. Таким образом, величина $W$ – это число способов, которыми молекулы, составляющие систему, можно распределить по доступным для них уровням энергии при заданных объеме системы $V$ и ее внутренней энергии $U$. Число доступных уровней энергии, следовательно, и $W$, растет с повышением температуры и увеличением объема. Таким образом, величина $W$ есть число различных способов реализации данного состояния вещества.

С термодинамической вероятностью состояния связана функция состояния системы, называемая *энтропией* $S$. Эта величина определяется формулой Больцмана:

$$S = (R/N_A) \ln W, \qquad (2.15)$$

где $R$ – универсальная газовая постоянная; $N_A$ – постоянная Авогадро.

Энтропию измеряют в Дж/К, обычно ее относят к 1 моль вещества, в этом случае единицами измерения будут Дж/(моль · К).

В отличие от энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально. Порядок значения энтропии $S$ определяется величиной $W$, которая колоссальна. Даже для совокупности из 10 частиц $W$ имеет порядок $10^4$. Обычно приходится иметь дело с объектами, содержащими $10^{23}$ частиц и более. Если согласно (2.15) провести логарифмирование $W$, то получаются сравнительно небольшие значения энтропии – порядка десятков или сотен Дж/(моль · К).

1. Энтропия – мера неупорядоченности. Пусть какое-либо твердое вещество, например кристалл CsF, находится при фиксированных значениях температуры и давления. Ионы $Cs^+$ и $F^-$, расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около равновесных положений. Представим себе, что можно так быстро «сфотографировать» этот кристалл, что будут зафиксированы уровни энергии колеблющихся ионов. Тогда число неодинаковых фотоснимков будет равняться термодинамической вероятности состояния кристалла. По мере снижения температуры энергия колебаний ионов уменьшается, сокращается и число несовпадающих фотоснимков, величина $W$ снижается и при низкой температуре, например 10 К, величина $W$ станет совсем незначительной. Наконец, при условии $T = 0$ К можно обнаружить, что ионы «вмерзли» в узлы решетки, т. е. вариации состояния кристалла исключены и $W = 1$. В соответствии с уравнением (2.15) это значит, что при $T = 0$ К и энтропия $S = 0$. Мысленно осуществив обратный процесс нагревания вещества, приходим к выводу, что повышение температуры вызовет возрастание энтропии.



Для веществ, структура которых не характеризуется дальним порядком (аморфные тела, твердые растворы), очевидно, энтропия при абсолютном нуле $S_{T=0} > 0$. Энтропию, отличную от нуля при $T = 0$, называемую *нулевой энтропией*, имеют кристаллические $H_2$, CO, $H_2O$, $N_2O$ и некоторые другие вещества, что вызвано различными причинами. Так, для CO это объясняется неупорядоченностью кристаллической решетки, обусловленной случайным расположением концов соседних молекул. Возможны два варианта расположения молекул CO в кристаллической решетке:

CO OC CO OC и CO CO CO CO

Если бы оба варианта были равновероятны, то в соответствии с уравнением (2.15) $S_{T=0} = R \ln 2 = 5{,}8$ Дж/(моль · К). В действительности $S_{T=0} = 4{,}7$ Дж/(моль · К). Расхождение обусловлено тем, что молекулы в решетке несколько чаще располагаются первым способом. Незначительность этого расхождения свидетельствует о близости свойств углеродного и кислородного концов молекул CO – результат сходства электронного окружения атомов C и O в молекуле CO (см. разд. 2.5).

Изложенное означает, что энтропия является мерой неупорядоченности состояния системы. Энтропия растет не только с повышением температуры, но при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией, например при плавлении (и возгонке) твердого вещества, при кипении жидкости. Ростом энтропии сопровождаются и процессы расширения газа, растворения кристаллов, химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема, например диссоциация соединения, когда вследствие роста числа частиц их неупорядоченность возрастает. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности системы, такие как охлаждение, отвердевание, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема, например полимеризация, сопровождаются уменьшением энтропии. Возрастание энтропии вещества при повышении температуры иллюстрирует рис. 2.5. Влияние давления на энтропию можно показать на следующем примере: при $T = 500$ К и $p = 101$ кПа энтропия аммиака составляет 212 Дж/(моль · К), при $T = 500$ К и $p = 30300$ кПа эта величина равна 146 Дж/(моль · К), т. е. с увеличением давления энтропия снижается, но незначительно.

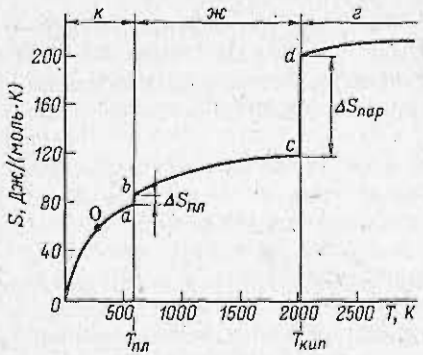



Рис. 2.5. Зависимость энтропии свинца от температуры:

$\Delta S_{пл}$ – изменение энтропии при плавлении, 8 Дж/(моль·К); $\Delta S_{пар}$ – изменение энтропии при парообразовании, 88 Дж/(моль·К); $T_{пл}$ – температура плавления, 600,5 К; $T_{кип}$ – температура кипения, 2013 К

2. Изменение энтропии в процессе. В соответствии с (2.15) при переходе вещества из исходного состояния в конечное мольное изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{кон} - S_{исх} = R \ln (W_{кон}/W_{исх}). \qquad (2.16)$$

Рассмотрим в качестве примера процесс плавления кристаллов. Частицы, образующие кристаллы, расположены вполне определенным образом (в узлах кристаллической решетки), а в жидкости они располагаются менее упорядоченно (ближний порядок). Это означает, что $W_ж > W_к$. Поэтому при плавлении кристаллов происходит увеличение энтропии на величину

$$S_ж - S_к = R \ln (W_ж/W_к).$$

Таким образом, изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{пл}$ положительно. Аналогично при испарении, т. е. переходе из жидкого состояния в газообразное, $W_г > W_ж$. Поэтому изменение энтропии при парообразовании $\Delta S_{пар}$ – также положительная величина. Так как $W_г$ отличается от $W_ж$ больше, чем $W_ж$ от $W_к$, то $\Delta S_{пар} \gg \Delta S_{пл}$ (см. рис. 2.5).

Плавление и парообразование являются процессами фазовых превращений. Фазовые переходы характеризуются тем, что обе фазы могут сосуществовать, т. е. находиться в равновесии. Это значит, что путем сколь угодно малого изменения температуры и (или) давления можно вызвать смещение равновесия. Так, подвод небольшого количества теплоты к системе, состоящей из кипящей воды и сухого насыщенного пара, приводит к смещению равновесия при парообразовании в одну сторону, а небольшое сжатие системы – в противоположную.

Изменение энтропии в результате протекания химических реакций так же, как и в фазовых переходах, вычисляют как разность между энтропией конечного и начального состояний системы. Так, для процесса

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

$$\Delta S = [dS(D) + eS(E) + \ldots] - [aS(A) + bS(B) + \ldots], \qquad (2.17)$$

причем энтропии всех веществ берутся для условий протекания



реакции. Таким образом, расчет $\Delta S$ осуществляется с помощью приема, аналогичного вычислению $\Delta H$ по закону Гесса. При расчете $\Delta S$ следует иметь в виду, что для простых веществ $S \neq 0$ (в отличие от $\Delta H_f^\circ$). Например,* для процесса

$$C \text{ (графит)} + CO_2(г) = 2CO(г)$$

$$\Delta S = 2S(CO) - [S(C) + S(CO_2)]$$

В частности, при $T = 1500$ К и $p = 101$ кПа

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж/К}.$$

3. Стандартные энтропии. Чтобы можно было сопоставлять энтропии веществ и определять изменения энтропии в различных процессах, в том числе в химических реакциях, их, как и тепловые эффекты, принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения $S$ рассматривают при $p = 101$ кПа (1 атм), при этом газы считают идеальными, а для растворенных веществ (и ионов в растворах) принимают стандартное состояние, отвечающее концентрации, равной 1 моль/кг $H_2O$, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях называется *стандартной энтропией* и обозначается $S^\circ$. Наряду со значениями $S^\circ_{298}$ пользуются и величинами $S^\circ_T$, однако высокотемпературные значения энтропии известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Для реакции образования CO из графита и $CO_2$ в соответствии с уравнением (2.17) находим

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot 198 - (6 + 214) = 176 \text{ Дж/К}.$$

Полученное значение мало отличается от $\Delta S_{1500} = 173$ Дж/К. Обобщая этот пример на другие химические реакции, можно сделать важный вывод: хотя $S$ ($S^\circ$) каждого вещества возрастает с повышением температуры (и в данном интервале температур тем значительнее, чем больше теплоемкость вещества), но $\Delta S$ ($\Delta S^\circ$) с изменением температуры меняется мало (в рассмотренном примере изменение температуры на 1200 °С приводит к изменению $\Delta S$ лишь на 3 Дж/К).

4. Некоторые закономерности в изменении энтропии веществ. Введение стандартных энтропий и унификация их значений по температуре, т. е. использование величин $S^\circ_{298}$, позволяет установить многие закономерности в изменении энтропии. Вот некоторые из них.

Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, для элементных веществ кислорода O, $O_2$ и $O_3$ величина $S^\circ_{298}$ равна соответственно 161, 205 и 239 Дж/(моль·К). Это

* В примерах значения $S$ и $\Delta S$ приводятся обычно округленными до 1 Дж/(моль·К).

объясняется тем, что если у атомного кислорода возможно только поступательное движение частиц, то у молекул кислорода – и поступательное, и вращательное, и колебательное движение, а у угловых молекул озона набор вращательных и колебательных движений увеличивается. Это означает, что $W(O_3) > W(O_2) > W(O)$, поэтому и $S(O_3) > S(O_2) > S(O)$.

Аналогичная закономерность изменения $S^\circ_{298}$ обнаруживается в ряду $SO_3$, $SO_2$ и SO (монооксид серы), а именно, 257, 248 и 222 Дж/(моль·К).

Возрастание энтропии с усложнением молекул характерно также для жидких и кристаллических веществ. Так, $S^\circ_{298}$ хлоридов ванадия $WCl_2$(к), $WCl_4$(к), $WCl_6$(к) составляет соответственно 130, 207, 254 Дж/(моль·К).

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Например, $S^\circ_{298}$ у свинца, вольфрама и алмаза равна 65, 33 и 2 Дж/(моль·К). Показательный пример – тетрабромид углерода $CBr_4$ и особо твердый карбид бора $B_4C$, величина $S^\circ_{298}$ у первого 230 Дж/(моль·К), второго 27 Дж/(моль·К).

Энтропия веществ в аморфном и стеклообразном состояниях больше, чем в кристаллическом. Так, $S^\circ_{298}$ для кристаллической и стеклообразной соли $Na_2B_4O_7$ равна 190 и 202 Дж/(моль·К). Для кристаллического оксида $Al(OH)_3$ стандартная энтропия равна 70 Дж/(моль·К), а для аморфного составляет 83 Дж/(моль·К).

Энтропия чувствительна и к степени дисперсности вещества. Например, для кристаллов $Ni(OH)_2$ с размером частиц $10^{-4}$, $10^{-5}$ и $10^{-6}$ см $S^\circ_{298}$ равна соответственно 79,9, 80,3 и 81,6 Дж/(моль·К).

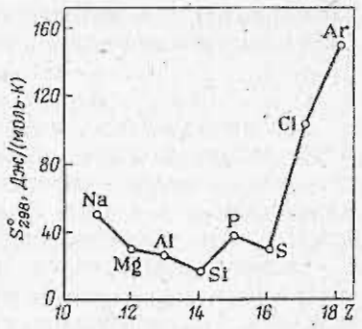
У соединений со сходной природой и структурой также проявляется определенная закономерность изменения их энтропий. Например, в подгруппе галогенов наблюдается возрастание энтропии:

| | $F_2$ (г) | $Cl_2$(г) | $Br_2$ (г) | $I_2$ (г) |
|---|---|---|---|---|
| $S^\circ_{298}$, Дж/(моль·К) | 203 | 223 | 245 | 261 |

В пределах подгруппы элементов в периодической системе энтропия простых веществ растет, однако не потому, что она является однозначной функцией массы. В последнем легко убедиться, рассмотрев ход изменения энтропии элементов третьего периода (рис.2.6). Так, хотя в ряду Na–Ar атомная масса увеличивается, однако $S^\circ_{298}$ претерпевает сложное изменение. Переход от мягкого натрия к твердому кремнию сопровождается уменьшением энтропии, затем она несколько возрастает и в конце периода достигает весьма большого значения – сказывается газообразность хлора и аргона. В ряду Li–Be–B–C (атомная масса увеличивается) $S^\circ_{298}$ снижается – сказывается увеличение твердости веществ.



Рис. 2.6. Изменение стандартной энтропии элементных веществ в третьем периоде




Другой пример неоднозначной зависимости энтропии простых веществ от атомной массы: $S^\circ_{298}$ рубидия почти вдвое больше, чем серебра [76 и 43 Дж/(моль·К) соответственно], хотя атомная масса рубидия на 20% меньше, чем серебра.

Энтропия простых веществ и соединений элементов является периодическим свойством. Зависимость энтропии от порядкового номера элементов для однотипных соединений, например хлоридов, выражается графиком, аналогичным представленному на рис. 2.4.

**5. Энтропийный и энтальпийный факторы процесса.** Если изменение энтальпии системы $\Delta H < 0$ отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление к объединению частиц в более крупные агрегаты, то изменение энтропии $\Delta S > 0$ отражает противоположную тенденцию – стремление к беспорядочному расположению частиц, к их дезагрегации. Переход системы в состояние с минимальной энергией осуществляется тогда, когда $\Delta S = 0$, если же $\Delta H = 0$, то система самопроизвольно переходит в наиболее неупорядоченное состояние.

С одной стороны, вследствие стремления системы к состоянию с минимальной энергией частицы проявляют тенденцию к сближению, взаимодействуя друг с другом, они дают прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем. С другой стороны, тепловое движение вызывает разброс частиц, распространяя их на возможно больший объем (в частности, процесс растворения приводит к выравниванию концентраций). Каждая из этих противоположных тенденций, количественно выражаемых величинами $\Delta H$ и $\Delta S$, зависит от природы вещества и условий протекания процесса (температура, давление, соотношение между реагентами и т. д.).

Для количественного сопоставления указанных тенденций нужно выразить характеризующие их величины в одинаковых единицах измерения [напомним, что $\Delta H$ измеряется в кДж/моль, а $\Delta S$ – в кДж/(моль·К)]. Такое преобразование можно осуществить двояко – либо разделить $\Delta H$ на $T$, либо умножить $\Delta S$ на $T$. Второй способ предпочтителен, поскольку оба сомножителя в величине $T\Delta S$ выражают стремление системы к беспорядку. Произведение $T\Delta S$ (кДж/моль) является *энтропийным фактором* процесса, $\Delta H$ – *энтальпийным фактором*.

В состоянии равновесия, когда обе тенденции проявляются в

равной мере, т. е. энтальпийный $\Delta H$ и энтропийный $T\Delta S$ факторы компенсируют друг друга, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S. \qquad (2.18)$$

Уравнение (2.18) универсально. Оно относится и к равновесию между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром, и к равновесию между плавящимися кристаллами и отвердевающей жидкостью, и к другим фазовым превращениям индивидуальных веществ. Это равенство справедливо и для фазовых превращений с участием растворов, в частности, оно характеризует равновесие между насыщенным раствором и кристаллами растворенного вещества. Применительно к химическому процессу это равенство отвечает равновесию между исходными веществами и продуктами взаимодействия.

Таким образом, уравнение (2.18), являясь условием равновесия, характеризует такое состояние данной системы, когда скорости протекающих в ней противоположных процессов (например, испарения и конденсации, прямой и обратной химической реакций) становятся равными.

С помощью равенства (2.18) возможен расчет изменения энтропии в равновесном процессе из непосредственно измеряемых величин (температуры и теплового эффекта):

$$\Delta S = \Delta H/T. \qquad (2.18а)$$

Так, отрезок *ab* на рис. 2.5 равен отношению теплоты плавления к температуре плавления свинца (энтропия плавления), а отрезок *cd* – отношению его теплоты парообразования к температуре кипения (энтропия испарения).

Тепловой эффект фазового перехода $\Delta H$ можно определить экспериментально с помощью калориметра и по формуле (2.18*а*) найти изменение энтропии $\Delta S$ в процессе фазового перехода. Энтропию твердых веществ, не претерпевающих фазовых переходов, определяют экспериментально из температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении $C_p$:

$$S_T = \int_0^T (C_p/T)\, dT. \qquad (2.18б)$$

Интегрируя $C_p/T$ в интервале от $T_1$ до $T_2$, находим изменение энтропии в этом интервале для различных веществ, в том числе газообразных, не претерпевающих превращений.

### 4.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

**1. Критерий протекания процесса.** Для установления возможности протекания реакции недостаточно обладать «химической интуицией», необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С помощью такого критерия можно



решить ряд важных вопросов: а) насколько далеко идет процесс; б) нельзя ли добиться увеличения степени превращения (и как это сделать); в) если данное вещество не реакционноспособно, то можно ли создать условия, при которых оно может взаимодействовать с другими веществами; г) как влияют на течение процесса температура, давление, разбавление инертным газом, варьирование концентрации реагентов; д) можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении и т. д. В механике большое значение имеет принцип стремления потенциальной энергии к минимуму. Так, тенденция тела к перемещению сверху вниз определяется разностью уровней в его начальном и конечном положениях независимо от траектории падения и движение прекращается, когда гравитационный потенциал достигает минимума. Произведение массы тела на изменение гравитационного потенциала равно работе падения тела, которая от пути перемещения не зависит.

Химические процессы также характеризуются определенным потенциалом. Подобно механическому (гравитационному) потенциалу он уменьшается в самопроизвольно протекающих процессах. При исчерпании движущей силы химического взаимодействия этот потенциал достигает минимума. Потенциал, являющийся движущей силой химических процессов, протекающих при $p$, $T = \text{consi}$, принято называть *изобарно-изотермическим потенциалом*, или кратко, *изобарным потенциалом*. Его обозначают буквой $G$ в честь американского ученого Гиббса, который ввел в термодинамику это понятие. В его же честь эту величину принято называть также *энергией Гиббса* (далее в тексте используется этот термин).

Убыль энергии Гиббса $\Delta G$ не зависит от пути процесса, от его «химической траектории», и равна максимальной работе $A_{макс}$, которую можно получить с помощью реакции при переходе от данного состояния к равновесному (за вычетом работы против внешнего давления):

$$\Delta G = A_{макс}. \qquad (2.19)$$

Условием принципиальной осуществимости процесса, т. е. возможности самопроизвольного (без затраты работы) протекания реакции в прямом направлении является неравенство

$$\Delta G_{p,T} < 0. \qquad (2.20)$$

Чем больше химическое сродство реагентов, т. е. чем более отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия (для химически обратимых процессов), тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль энергии Гиббса $\Delta G$ реакционной системы.

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то при данных $p$, $T$ (и концентрациях веществ для реак-

ций в растворах) в обратном направлении она протекать не может, так как в этом случае

$$\Delta G_{p,T} > 0. \qquad (2.21)$$

Неравенство (2.21) является критерием принципиальной невозможности процесса.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е.

$$\Delta G_{p,T} = 0 (dG_{p,T} = 0). \qquad (2.22)$$

Итак, критерием протекания процесса – *мерой химического сродства* является убыль энергии Гиббса, т. е. $-\Delta G$. Таким образом, для совокупности веществ при данных температуре и давлении (концентрации) мерой химического сродства будет величина $\Delta G$. Это движущая сила процесса: чем $\Delta G$ меньше нуля, тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна.

Рис. 2.7*а* иллюстрирует изменение энергии Гиббса в обратимых реакциях. Представленная зависимость отвечает такому режиму процесса (температура и давление), при котором реакция в принципе осуществима. Из рис. 2.7*а* видно, что взаимодействие исходных веществ (их потенциал отвечает точке *A*) и взаимодействие продуктов реакции (точка *B*), а также реакция в смеси любого состава (например, смеси *D* или *E*), отличающейся по составу от равновесной (точка *C*), сопровождаются

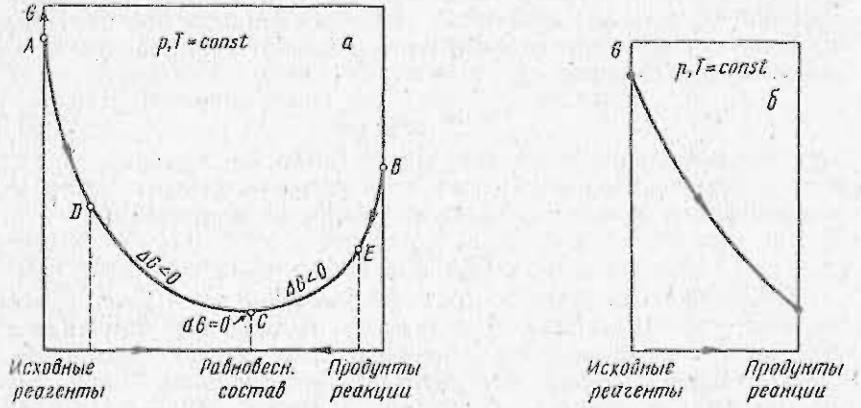



Рис. 2.7. Зависимость энергии Гиббса от состава химической системы в обратимой реакции (*а*) и в одностороннем процессе (*б*)



убылью энергии Гиббса. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начинает протекать процесс.

Подобно энтальпии энергию Гиббса определить невозможно, однако можно точно измерить изменение $\Delta G$ в результате протекания процесса. Обычно пользуются аналогичной $\Delta H_f$ величиной $\Delta G_f$ – *энергией Гиббса образования* соединений из простых веществ.

Для вычисления значения $\Delta G$ реакции применим метод расчета, аналогичный способу вычисления $\Delta H$ и $\Delta S$ реакции. Так, для процесса

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

при данных $p$, $T$ по аналогии с (2.12) и (2.17) имеем

$$\Delta G = [d\Delta G_f(D) + e\Delta G_f(E) + \ldots] - [a\Delta G_f(A) + b\Delta G_f(B) + \ldots], \qquad (2.23)$$

причем, как и для $\Delta H_f$ значения $\Delta G_f$ простых веществ равны нулю. Применив (2.23) к процессу перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое, получим $\Delta G < 0$ (в частности, для $SiO_2$ ≈ –25 кДж/моль). Такой результат отвечает большей реакционной способности вещества в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим.

Для односторонних (химически необратимых) процессов зависимость энергии Гиббса от состава характеризуется графиком, представленным на рис. 2.7*б*. Такая зависимость справедлива, например, для процессов распада бертолетовой соли и азида свинца. Прогноз возможности или невозможности протекания процесса по величине $\Delta G$ совершенно не зависит от механизма реакции, от того химического пути, по которому фактически протекает процесс, ибо величина $\Delta G$ равна разности значений энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, т. е. подобно $\Delta H$ (и $\Delta S$) не зависит от пути процесса. Это означает, что никакой информации о нетермодинамических характеристиках самого процесса и, в частности, о его скорости, которая весьма чувствительна именно к пути реакции, извлечь из $\Delta G$ невозможно. Эти вопросы надо решать другими методами.

Следует подчеркнуть, что принципиальная возможность процесса далеко не всегда соответствует его практической реализуемости, нередко реакцию, для которой $\Delta G < 0$, провести не удается. Известны также примеры, когда данное вещество, будучи теоретически нестабильным ($\Delta G_f > 0$), тем не менее практически не распадается [$NO_2$, $Pb(N_3)_2$, NO и др.]. Это обусловлено ничтожной скоростью их разложения. Про такие вещества говорят, что они неустойчивы термодинамически, но устойчивы кинетически.

Величина $\Delta G$ связана с $\Delta H$ и $\Delta S$ соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \qquad (2.24)$$

которому отвечает уравнение, являющееся определением функции $G$

$$G = H - TS. \qquad (2.25)$$

Действительно, применив (2.25) для всех веществ, участвующих в данном процессе, при $p$, $T = \text{const}$ получаем (2.24).

Уравнение (2.24), записанное в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

показывает, что энергетический эффект процесса можно рассматривать как сумму двух слагаемых, одно из которых $\Delta G$ соответствует той части теплоты, которую можно превратить в работу («свободная» энергия), а второе слагаемое $T\Delta S$ – это теплота, расходуемая на изменение энергии частиц, участвующих в данном процессе («связанная» энергия). «Связанная» энергия показывает, какое количество энергии будет бесполезно рассеяно в самом совершенном двигателе. Таким образом, энтропия представляет количество «связанной» энергии, отнесенное к единице абсолютной температуры

$$S = (H - G)/T.$$

Это еще одно определение понятия энтропии.

**2. Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направление процесса.** Возможности протекания процессов благоприятствует сочетание условий $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. При этом следует иметь в виду, что энтальпийный фактор $\Delta H$ обычно мало зависит от температуры, а энтропийный фактор $T\Delta S$ растет с повышением температуры. Так, при низкой температуре водород не диссоциирует, т. е. равновесие реакции

$$H_2(г) = 2H(г)$$

практически нацело смещено в одну сторону, однако согласно уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx 436 - 0{,}0987T$$

при $T > 4400$ К повышение или понижение температуры заметно смещает равновесие в соответствующем направлении. Данный пример показывает важность учета энтропийного фактора.

Рассмотрим некоторые закономерности, характерные для энтропии $\Delta S$ процессов.

Порядок величины $\Delta S$ многих процессов можно ориентировочно оценить по изменению объема системы $\Delta V$ в результате процесса. Величину $\Delta V$ легко определить по изменению числа молей газообразных реагентов $\Delta n_г$, так как в первом приближении объемом негазообразных реагентов (по сравнению с объемом газообразных реагентов) можно пренебречь. Поэтому для реакций в конденсированных системах, например для процесса

$$3Mn(к) + C(графит) = Mn_3C(к)$$



можно считать $\Delta S \approx 0$ [действительно, для этой реакции $\Delta S^\circ_{1500}$ очень мало, оно равно $-4$ Дж/(моль·К)]. Тот же результат получится и в случаях, когда $\Delta n_г = 0$, например, для реакции

$$C\ (графит) + O_2(г) = CO_2(г)$$

$\Delta S^\circ_{1000} = 1$ Дж/(моль·К).

Иная закономерность характерна для процесса растворения. Хотя суммарный объем растворяемого вещества (твердого или жидкого) и растворителя почти не отличается от объема раствора, т. е. $\Delta V \approx 0$, однако для процесса растворения $\Delta S \neq 0$. Действительно, растворение твердого вещества означает распределение его молекул (ионов) в объеме, который в десятки, сотни, а то и в тысячи раз больше его собственного объема, поэтому процесс растворения в соответствии с уравнением (2.16) может сопровождаться значительным изменением энтропии (подробнее см. разд. 6.2.1).

Если исходные реагенты негазообразны, а продукты реакции содержат газы, то $\Delta V > 0$ и $\Delta S > 0$. Примером служат реакции термического разложения различных твердых веществ (карбонатов, сульфатов и др.). Действительно, для реакции

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 (\Delta n_г = 1)$$

$\Delta S^\circ_{298} = 161$ Дж/(моль·К). В процессах, при которых $\Delta V \gg 0$, очевидно и $\Delta S \gg 0$. Это утверждение относится, например, к реакции

$$CH_4(г) + CO_2(г) = 2CO(г) + 2H_2(г)$$

для которой $\Delta S^\circ_{1300} = 285$ Дж/(моль·К).

Наоборот, если $\Delta V < 0$, то, как правило, и $\Delta S < 0$. В качестве примера укажем процесс

$$C\ (графит) + 2H_2(г) = CH_4(г)$$

для которого изменение числа моль газов $\Delta n_г = -1$ и $\Delta S^\circ_{800} = -106$ Дж/(моль·К).

Однако было бы неправильным полагать, что для любой реакции изменение энтропии определяется только изменением объема химической системы. Это справедливо лишь тогда, когда реагенты близки по структуре, и поэтому не может сказаться чувствительность энтропии к особенностям строения вещества. Например, при превращении бутана в изобутан (процесс изомеризации) $\Delta V = 0$ ($\Delta n_г = 0$), однако $\Delta S \neq 0$. Возрастание «упорядоченности» строения (изобутан – более симметричная молекула, чем $н$-бутан) приводит к тому, что для данного процесса $\Delta S < 0$.

3. Влияние температуры на направление процесса. Влияние температуры на направление процесса можно выяснить, анализируя соотношение (2.24). Как уже отмечалось выше, в первом приближении можно пренебречь влиянием температуры на $\Delta H$ и $\Delta S$ – энтальпийный и энтропийный факторы процесса. Это означает, что степень изменения величин $\Delta H$ и $\Delta S$ мала по сравнению с изменением температуры, т. е. соотношение (2.24) можно считать уравнением прямой, наклон которой определяется знаком величины $\Delta S$. Знак наклона этой прямой показывает уменьшение или увеличение $\Delta G$ при изменении температуры.

Важно и то, что при неизменности агрегатного состояния реагентов уравнение (2.24) может оказаться справедливым для сравнительно широкого интервала температур. Это объясняется тем, что, во-первых, даже если нельзя пренебречь изменением $\Delta H$ и $\Delta S$ в результате изменения температуры, эффекты влияния обоих факторов – энтальпийного и энтропийного – могут компенсировать друг друга [знаки $d(\Delta H)/dT$ и $d(\Delta S/dT)$ часто противоположны]; во-вторых, первая из этих величин меньше второй в $\approx T$ раз и это приводит к тому, что изменение $\Delta H$ и $\Delta S$ с изменением температуры мало отражается на величине $\Delta G$ (гораздо меньше, чем изменение $T$).

В соответствии с (2.24) роль энтропийного фактора тем значительнее, чем больше абсолютное значение $\Delta S$. Это иллюстрирует рис. 2.8. Из него следует, в частности, что $\Delta S_3$ и $\Delta S_5$ положительны, причем $\Delta S_5 > \Delta S_3$, величины $\Delta S_2$ и $\Delta S_6$ отрицательны, причем $|\Delta S_6| > |\Delta S_2|$, а $\Delta S_1 \approx 0$ и $\Delta S_4 = 0$. Кроме того, при достаточно высоких температурах в реакциях (1), (2) и (6) должны образоваться вещества, записанные в левой части равенства, в реакциях (3) и (5) – вещества, записанные в правой части равенства; реакция (4) при любых доступных температурах должна протекать слева направо.

Примерная линейность зависимости $\Delta G$ от температуры ограничена точками фазового превращения. Например, если один из реагентов при некоторой температуре из твердого состояния переходит в жидкое, то при этой температуре к $\Delta S$ химической реакции прибавится $\Delta S$ фазового перехода, что приведет к изменению угла наклона прямой (2.24) в этой температурной точке (увеличению или уменьшению в зависимости от того, произойдет ли фазовое превращение с одним из продуктов реакции или с одним из исходных веществ), т. е. прямолинейная зависимость $\Delta G$ от $T$ претерпевает излом.

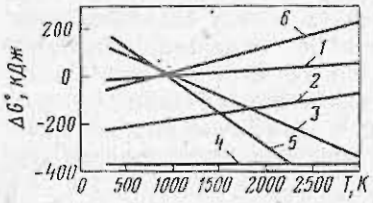



Рис. 2.8. Зависимость $\Delta G^\circ$ от температуры для реакций:

| | |
|---|---|
| $CO(г) + H_2O(г) = CO_2(г) + H_2(г)$ | (1) |
| $H_2(г) + 1/2O_2(г) = H_2O(ж)$ | (2) |
| $C$ (графит) $+ CO_2(г) = 2CO(г)$ | (3) |
| $C$ (графит) $+ O_2(г) = CO_2(г)$ | (4) |
| $CH_4(г) + CO_2(г) = 2CO(г) + 2H_2(г)$ | (5) |
| $C$ (графит) $+ 2H_2(г) = CH_4(г)$ | (6) |

$\Delta G^\circ$ – значение $\Delta G$ реакции при парциальных давлениях компонентов реакционной смеси, равных 101 кПа



Используя уравнение (2.24), можно решить еще один важный вопрос. В прошлом веке считали, что мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (*принцип Бертло*). Этот критерий ($\Delta H$) удобен, так как тепловой эффект легко измерить, и, на первый взгляд, правдоподобен. В самом деле, чем больше выделится теплоты в ходе реакции, тем, казалось бы, «охотнее» вещества вступают во взаимодействие, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс. Действительно, большинство реакций, самопроизвольно протекающих при комнатной температуре, экзотермичны. Однако при высоких температурах возможны многие самопроизвольные процессы, сопровождающиеся, вопреки принципу Бертло, не выделением, а поглощением теплоты. Так, реакция (5) при $T = 1300$ K протекает слева направо (см. рис. 2.8), хотя для нее при этой температуре тепловой эффект и положителен, и велик, $\Delta H = 259$ кДж.

Таким образом, самопроизвольно протекающие эндотермические реакции и химическая обратимость многих процессов – это факты, свидетельствующие о том, что в общем случае тепловой эффект реакции не является мерой химического сродства.

Соотношение (2.24) объясняет это кажущееся противоречие: не вся энергия процесса $\Delta H$ может быть превращена в работу ($-\Delta G$), часть ее («связанная» энергия $T\Delta S$) не используется. Повышение температуры препятствует силам межатомного (межмолекулярного) притяжения, способствующим упорядочению системы, и усиливает хаотическое движение, т. е. дезагрегацию частиц. Поэтому при очень низких температурах преобладает тенденция к соединению частиц, при высоких – к распаду агрегатов. Действительно, если процессы ассоциации молекул и синтеза веществ, как правило, требуют низкотемпературного режима, то реакции разложения обычно протекают при высоких температурах. Соотношение между «порядком» и «беспорядком» в системе и определяет направление реакции.

Значение второго члена правой части уравнения (2.24) при прочих равных условиях тем меньше, чем ниже температура, поэтому очевидно, что при достаточно низких температурах фактором $T\Delta S$ можно пренебречь, т. е. можно судить о направлении процесса непосредственно по его тепловому эффекту. Это и означает, что принцип Бертло применим только к процессам, идущим при низких температурах. Для процессов, протекающих при высоких температурах, фактор $T\Delta S$ может стать настолько значительным, что $\Delta G$ и $\Delta H$ станут отличаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. В этих случаях возникает противоречие принципу Бертло: а) для экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), когда $T \gg 0$ и $\Delta S \ll 0$ и поэтому $T\Delta S \ll 0$ и $\Delta G > 0$; б) для эндотермического процесса ($\Delta H > 0$) при $T \gg 0$ и $\Delta S \gg 0$, когда $\Delta G < 0$.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются, хотя процессы их распада эндотермичны ($\Delta H > 0$); уже из этого примера видна роль энтропийного фактора.

4. Стандартные изменения энергии Гиббса. Величина $\Delta S$, а поэтому и $\Delta G$, сильно зависит от концентрации реагирующих веществ. Ввиду этого для оценки влияния температуры на данный процесс и для возможности сравнения термодинамических характеристик различных реакций необходимо исходить из сопоставимых (стандартных) состояний химических систем. В качестве последних обычно принимают состояния реагирующей (не-

равновесной) системы, при которых концентрации каждого вещества равны 1 моль/кг $H_2O$ (или парциальные давления равны 101 кПа), и вещества находятся в модификациях, устойчивых в данных условиях. Изменение энергии Гиббса для процессов, в которых каждое вещество находится в стандартном состоянии, принято обозначать $\Delta G^\circ$. Эта величина называется *стандартным изменением энергии Гиббса,* или кратко *стандартной энергией Гиббса реакции.*

Введение стандартного состояния весьма удобно, так как если в этом состоянии фиксирована и температура, то величина $\Delta G^\circ$ отражает только специфику реагентов. Поэтому подобно тепловым эффектам и энтропиям принято приводить в таблицах стандартные энергии Гиббса образования веществ $\Delta G_f^\circ$ (чаще всего, при 298 К $\Delta G_{f\,298}^\circ$). Зная значения $\Delta G_f^\circ$ и $S^\circ$ для веществ, участвующих в реакции, с помощью уравнений (2.17), (2.23) и (2.24) можно вычислить $\Delta H^\circ$ реакции.

Физический смысл величины $\Delta G^\circ$ покажем на примере реакции (5), см. рис. 2.8, для нее $\Delta G_{1300}^\circ = -109$ кДж. Это означает, что образование 2 моль $H_2$ в очень большом количестве реакционной смеси $CH_4$, $CO_2$, CO и $H_2$, в которой поддерживаются постоянными парциальные давления $p_{CH_4} = p_{CO_2} = p_{CO} = p_{H_2} = 101$ кПа (т. е. $p_{общ} = 404$ кПа) сопровождается при $T = 1300$ К убылью потенциала $G$ в 109 кДж.

Использование величины $\Delta G^\circ$ очень полезно, но вместе с тем оно приводит к некоторому усложнению. Имея дело с величинами $\Delta G^\circ$, уже нельзя пользоваться критериями (2.20), (2.21) и (2.22) для суждения о направлении процесса, так как в эти соотношения входит величина $\Delta G$, а не $\Delta G^\circ$. Конечно, неравенства $\Delta G^\circ \ll 0$ и $\Delta G^\circ \gg 0$ свидетельствуют соответственно о принципиальной осуществимости и неосуществимости процессов, но аналогичные однозначные выводы в отношении неравенств $\Delta G^\circ < 0$ и $\Delta G^\circ > 0$ уже сделать затруднительно. (Разумеется, нельзя считать, что критерием равновесия является равенство $\Delta G^\circ = 0$.)

Рассмотрим несколько примеров использования величин $\Delta G^\circ$ для определения возможности протекания реакций. Величина $\Delta G_{298}^\circ = -321$ кДж для реакции

$$Zn(к) + {}^1/_2\ O_2(г) = ZnO(к)$$

свидетельствует о том, что цинк может окисляться не только при $p_{O_2} = 101$ кПа, но и при гораздо меньшем давлении кислорода, так как $\Delta G^\circ \ll 0$. Для реакции

$$N_2(г) + 2H_2O(ж) = NH_4^+(р) + NO_2^-(р)$$

$\Delta G_{298}^\circ = 358$ кДж, поэтому данный способ фиксации азота неосуществим: сколь велико бы ни было давление азота, ионы $NH_4^+$ и $NO_2^-$ в воде не образуются.

Энергия Гиббса образования оксида золота $Au_2O_3$ $\Delta G_f^\circ = 79$ кДж/моль, поэтому $Au_2O_3$ нельзя получить взаимодействием золота и кислорода; это соединение имеет тенденцию к самопроизвольному разложению на Au и $O_2$ и



может существовать при комнатной температуре только потому, что разложение идет очень медленно.

На основании того, что для процесса образования аммиака из азота и водорода $\Delta G_{673}^\circ = 24$ кДж, можно лишь сделать вывод, что синтез аммиака при 400 °С неосуществим, если каждый из реагентов находится под атмосферным давлением. Но считать, что этот процесс при 400 °С вообще невозможен, было бы ошибочным. Действительно, при высоких давлениях синтез аммиака становится возможным.

5. Определение энергии Гиббса процесса. Подобно энтальпии $\Delta H$ и энтропии $S$ величину $\Delta G$ физико-химических процессов можно определить экспериментально. Один из широко применяемых методов определения $\Delta G$ окислительно-восстановительных реакций заключается в проведении их в гальваническом элементе и измерении его электродвижущей силы (эдс). Рассмотрим этот метод определения $\Delta G$ на примере реакции вытеснения цинком меди из раствора сульфата меди:

$$Zn(к) + CuSO_4(р) = ZnSO_4(р) + Cu(к)$$

Протекание этого процесса в термостате (рис. 2.9*а*), т. е. при постоянных давлении и температуре ($p = 101$ кПа, $t = 25$ °С), согласно закону Гесса сопровождается следующим тепловым эффектом:

$$\Delta H = \Delta H_f(ZnSO_4)(р) - \Delta H_f(CuSO_4)(р) = (-1065) - (844) = -221\ кДж.$$

Эту же реакцию можно провести в гальваническом элементе (рис. 2.9 *б*). Для этого пластинку цинка – один электрод – погружают в раствор сульфата цинка (первый полуэлемент), а пластинку меди – другой электрод – в раствор сульфата меди (второй полуэлемент). Если соединить вместе оба полуэлемента Н-образной трубкой, заполненной токопроводящим раствором, то получится гальванический элемент. Это *элемент Даниэля – Якоби.* В первом полуэлементе на отрицательно заряженном цин-

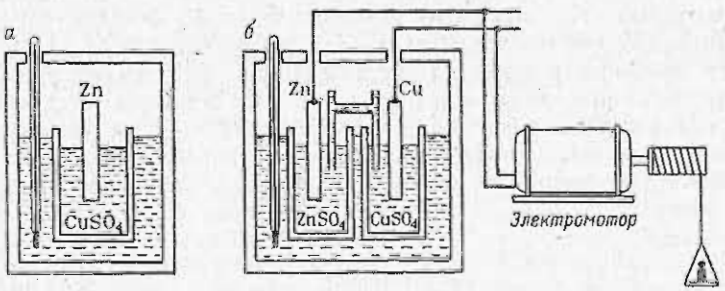



Рис. 2.9. Варианты проведения реакции $Zn(к) + CuSO_4(р) \longrightarrow Cu(к) + ZnSO_4(р)$ при 25° С и 101 кПа:
*а* – в термостате; *б* – *в* гальваническом элементе

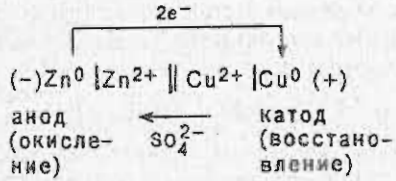
ковом электроде происходит растворение цинка с превращением его атомов в ионы, т. е. процесс окисления, а на втором полуэлементе на положительно заряженном медном электроде происходит разряд ионов (восстановление), сопровождающийся осаждением меди:

$$Zn^0 - Zn^{2+} + 2e^-; \quad Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

Суммарная токообразующая реакция запишется так:

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$$

Схема этого гальванического элемента может быть изображена следующим образом:




(избыточные сульфат-ионы перемещаются в направлении, противоположном направлению движения электронов во внешней цепи).

Если замкнуть внешнюю цепь на сопротивление, то будет происходить лишь выделение «бесполезной» теплоты, затрачиваемой на нагревание сопротивления, при этом полезная работа $A$ не производится [см. (2.19)]. Соединив же гальванический элемент с электромотором, ротор которого вращается с такой скоростью, что развиваемая им обратная электродвижущая сила (эдс) практически уравновесит эдс элемента, получим иной результат: тепловая потеря станет минимальной, а работа, наоборот, достигнет предельного значения $A_{макс}$. К тому же результату можно прийти, скомпенсировав эдс данного элемента противоэлектродвижущей силой другого элемента. Так на практике измеряют эдс элементов компенсационным методом (пример с электромотором приведен лишь для наглядности).

При замыкании цепи на сопротивление (отсутствие противоэлектродвижущей силы) «химические силы» остаются неуравновешенными и работа тока равна нулю. Наоборот, если эдс гальванического элемента полностью скомпенсирована, то будет совершаться максимальная работа. В этом случае будет справедливо равенство (2.19), которое относительно работы тока примет вид:

$$-\Delta G = nF\Delta E, \qquad (2.26)$$

где $n$ – число моль эквивалентов вещества, участвующих в реакции; $F$ – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль (величина $nF$ равна количеству прошедшего электричества); $\Delta E$ – эдс элемента.



Таким образом, изменение энергии Гиббса при окислительно-восстановительных процессах служит источником эдс гальванических элементов. Измерив $\Delta E$, по уравнению (2.26) можно вычислить $\Delta G$ реакции, происходящей в гальваническом элементе.

**6. Химические источники тока.** Гальванические элементы широко применяют как химические источники тока (ХИТ) – устройства, превращающие энергию окислительно-восстановительной реакции ($\Delta G$ реакции) в электрическую энергию. ХИТ обычно используют тогда, когда требуются сравнительно небольшие энергозатраты и подключение к общей электросети по каким-то причинам невозможно или неудобно.

Выше был описан медно-цинковый гальванический элемент Даниэля – Якоби, широко использовавшийся в прошлом веке.

В настоящее время очень широко применяют марганцево-цинковый элемент (изобретен французским инженером Лекланше в 1865 г.). Схема цепи этого элемента (анод – цинк, катод – углерод):

$$(-)Zn \mid NH_4Cl(MnO_2) \mid C(+)$$

В данном элементе протекает реакция

$$2Zn^0 + 4NH_4Cl + 4Mn^{+4}O_2 \longrightarrow 4Mn^{+3}O(OH) + Zn^{+2}Cl_2 + [Zn^{+2}(NH_3)_4]Cl_2$$

Производство элементов Лекланше требует дефицитного оксида марганца, природные ресурсы которого ограничены. Кроме того, природный $MnO_2$ часто содержит вредную примесь As, вызывающую саморазряд элемента (вследствие перехода $As^{+3} \rightleftarrows As^{+5}$). Необходимость получения синтетического $MnO_2$, не содержащего примеси As, сдерживает развитие производства элементов Лекланше.

Элемент Лекланше – пример ХИТ одноразового действия. Удобны и эффективны ХИТ многоразового действия – *аккумуляторы*. При разряде аккумулятора восстановитель и окислитель реагируют и $\Delta G$ реакции превращается в электрическую энергию. При заряде пропускают ток от внешнего источника и в результате электрохимической реакции на катоде вновь образуется восстановитель, а на аноде – окислитель.

Широко применяют свинцовые (кислотные) аккумуляторы (изобретены во Франции Планте в 1860 г., с использованием идеи русского ученого Якоби). Это наиболее распространенные ХИТ многоразового действия; в них происходят реакции

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

(Pb – анод, $PbO_2$ – катод).

Очень часто используют также щелочные никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы, изобретенные в 1900–1901 гг. Эдисоном (США) и Юнгером (Швеция); в этих аккумуляторах протекают реакции:

$$Cd^0 + 2Ni^{+3}O(OH) + 2H_2O \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} Cd^{+2}(OH)_2 + 2Ni^{+2}(OH)_2$$

$$Fe^0 + 2Ni^{+3}O(OH) + 2H_2O \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} Fe^{+2}(OH)_2 + 2Ni^{+2}(OH)_2$$

С помощью гальванического элемента можно превратить «свободную» энергию реакции $\Delta G$ в электрическую теоретически полностью. Практически это удается осуществить в химических источниках тока на 80–90%, тогда как к.п.д. тепловых электростанций достигает ≈ 40%.

К перспективным ХИТ относятся топливные элементы, работа которых основана на реакции окисления топлива. Известно много разновидностей этих устройств, использующих окисление $H_2$, $N_2H_4$ и других веществ; некоторые из них получили практическое применение. К сожалению, пока еще не созданы

экономичные топливные элементы, использующие реакцию окисления угля, который является наиболее доступным топливом.

7. Стандарные электродные потенциалы. Применительно к химической реакции, протекающей в гальваническом элементе в стандартных условиях, уравнение (2.26) имеет вид

$$-\Delta G^\circ = nF\Delta E^\circ, \qquad (2.27)$$

где $\Delta E^\circ$ – электродвижущая сила при условии, что все реагенты находятся в стандартном состоянии.

Подобно тому как величину $\Delta G^\circ$ реакции можно вычислить путем алгебраического суммирования значений $\Delta G^\circ$ образования реагентов [см. уравнение (2.23)], так и величину $\Delta E^\circ$ можно рассчитать по разности стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов $\varphi_i$. Так, эдс элемента Даниэля – Якоби составляет:

$$\Delta E^\circ = \varphi^\circ_{Cu} - \varphi^\circ_{Zn}.$$

При вычислении электродвижущей силы из потенциала катода вычитают потенциал анода. Катод – электрод, на котором происходит восстановление, на аноде идет окисление. В гальваническом элементе катодом является положительный электрод, анодом – отрицательный (при электролизе катод и анод имеют полярность, обратную указанной). Положительное значение $\Delta E^\circ$ ($\Delta G^\circ < 0$) означает, что данная реакция протекает в прямом направлении.

Абсолютное значение стандартного потенциала $\varphi^\circ_i$ непосредственно измерить невозможно, так как в любом гальваническом элементе протекают две электродные реакции, и измеряемое напряжение элемента равно разности электродных потенциалов. Поэтому приходится пользоваться относительными электродными потенциалами. Условно принимают равной нулю величину $\varphi^\circ$ водородного электрода (платиновый электрод в растворе кислоты, насыщенной водородом) при 25 °С, давлении водорода 101 кПа и при концентрации ионов водорода в водном растворе, равной 1 моль/л *. Такая условность не сказывается на получаемых результатах использования электродных потенциалов, так как приходится иметь дело не с абсолютными величинами, а с разностью двух величин.

Значения стандартных электродных потенциалов $\varphi^\circ_{298}$ по отношению к водородному электроду для некоторых электрохимических полуреакций восстановления указаны в табл. 2.5; приведенные данные расположены по убывающему значению отрицательного потенциала, чему отвечает снижение восстановительной и рост окислительной активности.

* Точнее, равной единице должна быть не концентрация, а активность ионов $H^+$ (см. разд. 6.5.2).



*Таблица 2.5. Стандартные электродные потенциалы $\varphi^\circ_{298}$ в водных растворах (с = 1 моль/л; все ионы гидратированы)*

| Электродная реакция (Окисленное состояние → Восстановленное состояние) | $\varphi^\circ_{298}$, В |
|---|---|
| $Li^+ + e^- = Li$ | −3,05 |
| $Rb^+ + e^- = Rb$ | −2,93 |
| $K^+ + e^- = K$ | −2,92 |
| $Ba^{2+} + 2e^- = Ba$ | −2,90 |
| $Ca^{2+} + 2e^- = Ca$ | −2,86 |
| $Na^+ + e^- = Na$ | −2,71 |
| $Ac^{3+} + 3e^- = Ac$ | −2,60 |
| $La^{3+} + 3e^- = La$ | −2,52 |
| $Ce^{3+} + 3e^- = Ce$ | −2,48 |
| $Mg^{2+} + 2e^- = Mg$ | −2,37 |
| $Yb^{3+} + 3e^- = Yb$ | −2,27 |
| $Sc^{3+} + 3e^- = Sc$ | −2,08 |
| $Th^{4+} + 4e^- = Th$ | −1,88 |
| $Be^{2+} + 2e^- = Be$ | −1,85 |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | −1,70 |
| $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$ | −1,22 |
| $Te + 2e^- = Te^{2-}$ | −1,14 |
| $SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$ | −0,93 |
| $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ | −0,83 |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | −0,76 |
| $As + 3H^+ + 3e^- = AsH_3$ | −0,24 |
| $2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$ | −0,58 |
| $S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- = 2H_2SO_3$ | −0,57 |
| $S + 2e^- = S^{2-}$ | −0,44 |
| $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | −0,44 |
| $Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$ | −0,41 |
| $Tl^+ + e^- = Tl$ | −0,34 |
| $Co^{2+} + 2e^- = Co$ | −0,28 |
| $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | −0,23 |
| $Sn^{2+} + 2e^- = Sn$ | −0,14 |
| $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3(p) + 5OH^-$ | −0,13 |
| $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ | −0,13 |
| $MnO_2 + 2H_2O + 2e^- = Mn(OH)_2(p) + 2OH^-$ | −0,05 |
| $HgI_4^{2-} + 2e^- = Hg + 4I^-$ | −0,04 |
| $H^+ + e^- = {}^1/_2H_2$ | 0,00 |
| $NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$ | 0,01 |
| $AgBr + e^- = Ag + Br^-$ | 0,07 |
| $S$ (ромб.) $+ 2H^+ + 2e^- = H_2S(p)$ | 0,14 |
| $Cu^{2+} + e^- = Cu^+$ | 0,16 |
| $Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ | 0,15 |
| $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$ | 0,22 |
| $PbO_2 + H_2O + 2e^- = PbO + 2OH^-$ | 0,25 |
| $ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$ | 0,33 |
| $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | 0,34 |
| $ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$ | 0,36 |
| $SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$ | 0,35 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ | 0,40 |
| $H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$ | 0,45 |
| $Cu^+ + e^- = Cu$ | 0,52 |
| $I_2(к) + 2e^- = 2I^-$ | 0,54 |
| $MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$ | 0,56 |
| $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$ | 0,59 |

*Продолжение табл. 2.5*

| Электродная реакция (Окисленное состояние → Восстановленное состояние) | $\varphi^\circ_{298}$, В |
|---|---|
| $BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$ | 0,61 |
| $ClO_2^- + H_2O + 2e^- = ClO^- + 2OH^-$ | 0,68 |
| $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$ | 0,69 |
| $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | 0,77 |
| $Ag^+ + e^- = Ag$ | 0,80 |
| $2Hg^{2+} + 2e^- = [Hg_2^{2+}]^{2+}$ | 0,91 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$ | 0,96 |
| $HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$ | 1,00 |
| $Br_2$(ж) $+ 2e^- = 2Br^-$ | 1,07 |
| $IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = {}^1/_2 I_2$(к) $+ 3H_2O$ | 1,19 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | 1,23 |
| $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1,24 |
| $O_3$(г) $+ H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$ | 1,24 |
| $Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$ | 1,28 |
| $2HNO_2$(р) $+ 4H^+ + 4e^- = N_2O$(г) $+ 3H_2O$ | 1,29 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,33 |
| $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$ | 1,36 |
| $Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$ | 1,38 |
| $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | 1,42 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1,46 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,53 |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = {}^1/_2 Br_2$(ж) $+ 3H_2O$ | 1,52 |
| $O + H_2O + 2e^- = 2OH^-$ | 1,60 |
| $HClO + H^+ + e^- = H_2O + Cl_2$ | 1,63 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$ | 1,73 |
| $Au^+ + e^- = Au$ | 1,69 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$ | 1,76 |
| $XeO_3 + 6H^+ + 6e^- = Xe + 3H_2O$ | 2,12 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$ | 2,08 |
| $H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- = XeO_3 + 3H_2O$ | 2,36 |
| $F_2 + 2e^- = 2F^-$ | 2,87 |
| $F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF$(р) | 3,02 |

Значения стандартных электродных потенциалов используют для установления направления окислительно-восстановительных реакций (см. разд. 4.9.5).

**8. Константа химического равновесия.** В состоянии равновесия в реагирующей системе концентрации веществ (парциальные давления) не изменяются. Для процесса, протекающего при $p$, $T$ = const, в состоянии равновесия постоянны также отношения концентраций или парциальных давлений участвующих веществ:

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots}, \qquad (2.28) \qquad K_p = \frac{p_D^d p_E^e \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots}, \qquad (2.29)$$

где $c_i$ и $p_i$ – соответственно равновесные концентрации и парциальные давления участвующих в реакции веществ A, B ... (реагентов) и E, D ... (продуктов реакции).



*Парциальным давлением* $p_i$ $i$-го компонента газовой смеси называют то давление, которое имел бы этот компонент при данной температуре, если бы он один занимал тот же объем, какой имеет газовая смесь. Согласно закону Дальтона давление смеси $p_{см}$ равно сумме парциальных давлений компонентов $p_{см} = \Sigma p_i$.

Величины $K_c$ и $K_p$ называются *константами химического равновесия.* Приведенные уравнения для констант равновесия представляют одно из выражений закона действия масс (см. разд. 5.2.1.).

Обычно равновесные концентрации веществ обозначают не буквой $c$ с индексом ($c_A$, $c_B$ и т. д.), а заключением формул веществ в квадратные скобки ([A], [B] и т. д.). Концентрации и парциальные давления в формулах (2.28) и (2.29) выражают в стандартных единицах – в единицах моляльной концентрации и в атмосферах (1 атм = 101 кПа); для разбавленных водных растворов моляльная концентрация практически совпадает с молярной.

Концентрации и парциальные давления конденсированных фаз в уравнение константы равновесия не входят. Так, для реакций

$$BaSO_4(к) = Ba^{2+}(р) + SO_4^{2-}(р); \quad K_c = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}]$$

$$CaCO(к) = CaO(к) + CO_2(г); \quad K_p = p_{CO_2}$$

$$Hg(ж) = Hg(г); \quad K_p = p_{Hg}$$

В формулах, выражающих константу равновесия, состояния веществ (г) или (р) не указывают, так как они не могут быть другими (в случае $K_p$ это газы, для $K_c$ – растворенные вещества).

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса в момент достижения состояния равновесия. Чем больше эта константа, значит, тем полнее произошло взаимодействие веществ. Как следует из (2.28), полнота протекания процесса зависит также от концентрации реагентов. Зная константу равновесия, можно вычислить теоретически возможный выход продуктов реакции.

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и от температуры и не зависит от давления (при не очень высоких давлениях) и от концентраций реагентов и продуктов реакции (в разбавленных растворах), а также от наличия или отсутствия примесей в небольших количествах.

Константа равновесия связана с энергией Гиббса реакции термодинамическим соотношением

$$\Delta G^\circ_T = -RT\ln K. \qquad (2.30)$$

Для реакций с участием газов в уравнение (2.30) входит константа равновесия $K_p$, для реакций в растворах – $K_c$.

Это уравнение – частный случай уравнения Вант-Гоффа, о котором сказано ниже, оно позволяет по величине $\Delta G^\circ$ найти константу равновесия и затем по уравнениям (2.28) или (2.29) рассчитать равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции.

Чтобы с помощью уравнения (2.30) можно было проводить расчет константы равновесия, эта величина должна быть безразмерной (так как стоит под знаком ln). Для этого концентрации и парциальные давления, входящие в уравнения константы равновесия (2.28) и (2.29) выражают в относительных единицах, а именно, как отношения к стандартным единицам $c = 1$ $m$ (моляльность) и $p = 1$ атм (таким образом, величины, входящие в $K$, получаются безразмерными и численно равными концентрации, выраженной в моль/кг $H_2O$, или давлению, выраженному в атм).

Для конденсированных фаз стандартная концентрация равна реальной концентрации данного вещества и относительная безразмерная концентрация равна 1, поэтому концентрации конденсированных фаз в уравнении константы равновесия не пишут.

Стандартное состояние растворителя в бесконечно разбавленном растворе – это состояние чистого растворителя, поэтому для разбавленных растворов растворитель не указывают в формуле константы равновесия, например, для реакции

$$H_2O(ж) = H^+(р) + OH^-(р);\ K_c = [H^+][OH^-]$$

Соотношение (2.30) между стандартным изменением энергии Гиббса процесса и константой его равновесия является универсальным. Оно применимо к любому равновесию – к диссоциации электролита в растворе (см разд. 6.5), к равновесию между кипящей жидкостью и сухим насыщенным паром (в этом случае величина $K$ равна давлению пара при данной температуре), к равновесию растворенное вещество – насыщенный раствор (величина $K$ равна концентрации вещества в насыщенном растворе, т. е. растворимости). Сочетание уравнений (2.30) и (2.27) позволяет найти константу равновесия окислительно-восстановительной реакции по эдс гальванического элемента, действие которого основано на этой реакции. Из (2.30) следует, что $\Delta G^\circ < 0$ отвечает $K \gg 1$. Это означает, что в равновесной смеси преобладают продукты реакции и при больших положительных значениях $K$ реакция идет практически до конца. Наоборот, если $\Delta G^\circ \gg 0$, то в равновесной смеси преобладают исходные вещества ($K \ll 1$), т. е. реакция практически не идет. Если же $\Delta G^\circ = 0$, то $K = 1$ и реакция одинаково проходит как в прямом, так и в обратном направлении. Например, при 25 °С для реакции

$$2CH_4(г) = C_2H_2(г) + 3H_2(г)$$



$\Delta G^\circ_{298} = 310$ кДж. По уравнению (2.30) рассчитываем константу $K_p$ и в соответствии с (2.29) записываем

$$K_p = p(C_2H_2)\, p^3(H_2)/p^2(CH_4) = 5{,}35 \cdot 10^{-55} \text{ при } 298 \text{ К},$$

т. е. химическое равновесие смещено влево. Для оценки масштаба этой величины, укажем, что если $p_{равн}(CH_4) = p_{равн}(H_2) = 101$ кПа, то равновесная концентрация $C_2H_2$ в газовой смеси должна составлять значение, соответствующее 1 молекуле в $\approx 10^{29}$ м$^3$. С повышением температуры данное равновесие смещается вправо ($\Delta S^\circ \gg 0$), поэтому данную практически важную реакцию проводят при высокой температуре.

Уравнение (2.30) используют также для экспериментального определения $\Delta G^\circ$ реакций. Если определить концентрации веществ в состоянии равновесия, то можно вычислить константу равновесия и, следовательно, $\Delta G^\circ$ реакции. Измерение равновесных концентраций следует проводить так, чтобы не нарушить равновесие системы. Для окрашенных веществ концентрацию удобно определять по интенсивности окраски. Часто применяют метод «закалки равновесия» – быстро охлаждают равновесную смесь до температуры, при которой реакция практически не идет, а затем проводят анализ.

Если известны $\Delta G^\circ$ и $\Delta H^\circ$, то по уравнению (2.24) можно найти изменение энтропии $\Delta S^\circ$ в результате реакции.

В заключение отметим, что нестандартное и стандартное изменения энергии Гиббса $\Delta G$ и $\Delta G^\circ$ связаны между собой уравнениями:
для растворов

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln \frac{c_D^d c_E^e \ldots}{c_A^a c_B^b \ldots}, \qquad (2.31)$$

и для систем, содержащих газы

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln \frac{p_D^d p_E^e \ldots}{p_A^a p_B^b \ldots}, \qquad (2.32)$$

где $c$ и $p$ относятся не к равновесию, а к любому состоянию системы.

Из этих уравнений в соответствии с определением величины $\Delta G^\circ$ следует соотношение (2.30). Для электрохимических реакций согласно (2.27) имеем

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF}\ln \frac{c_D^d c_E^e \ldots}{c_A^a c_B^b \ldots}. \qquad (2.33)$$

Уравнения (2.31) и (2.32) носят название *уравнений Вант-Гоффа*, а уравнение (2.33) – *уравнения Нернста*.

Для потенциала $\varphi$ металлического электрода, опущенного в раствор соли того же металла с концентрацией $c$, уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF}\ln c. \qquad (2.34)$$

Зависимость (2.34) для $T = 298{,}15$ К можно записать так:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}0592}{n} \lg c. \qquad (2.35)$$

С помощью уравнений Вант-Гоффа и Нернста рассчитывают значения $\Delta G$ реакций и эдс гальванических элементов для нестандартных условий.

## 4.8. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

**1. Принцип Ле Шателье.** Влияние изменения внешних условий на положение равновесия определяется правилом, которое получило название *принципа Ле Шателье* (1884 г.), или *принципа подвижного равновесия*: если на систему, находящуюся в истинном равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет эффект этого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении. Система перейдет из одного состояния равновесия в другое, отвечающее новым условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорость двух взаимно противоположных процессов.

Принцип Ле Шателье справедлив и для равновесных систем, не связанных с химическими превращениями (кипение, кристаллизация, растворение и т. д.). Он не применим к системам, находящимся в кажущемся равновесии, ибо выход из такого равновесия означает течение одностороннего процесса.

Рассмотрим влияние различных факторов на химическое равновесие.

**2. Влияние температуры на равновесие.** В соответствии с принципом Ле Шателье, нагревание вызывает смещение равновесия в направлении того из двух противоположно направленных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты. Иначе говоря, повышение температуры вызывает возрастание константы равновесия эндотермического процесса. Естественно, что понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в направлении того процесса, протекание которого сопровождается выделением теплоты, иначе говоря, охлаждение благоприятствует экзотермическому процессу и вызывает увеличение константы его равновесия.

Эти выводы иллюстрирует рис. 2.10. Зависимость на рис. 2.10 *а* отвечает эндотермическому процессу (равновесие смещается в направлении образования продуктов реакции); зависимость на рис. 2.10 *б* соответствует экзотермической реакции (нагревание приводит к обратному результату).



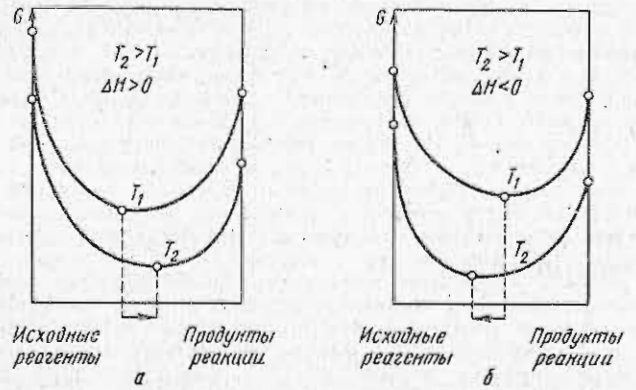



Рис. 2.10. Влияние температуры на химическое равновесие при $p = \text{const}$: *а* – эндотермическая реакция; *б* – экзотермическая реакция. Ось абсцисс характеризует состав смеси

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта реакции. Степень смещения равновесия определяется абсолютной величиной теплового эффекта: чем больше энтальпия реакции $\Delta H$, тем значительнее влияние температуры, наоборот, если $\Delta H$ близко к нулю, то температура практически не влияет на равновесие.

Количественное выражение температурной зависимости константы равновесия можно вывести из уравнения (2.30). Заменяя $\Delta G^\circ$ на $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, получим

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K \qquad (2.36)$$

или

$$\ln K = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT). \qquad (2.37)$$

По наклону прямой, выражающей зависимость $\ln K$ от $1/T$, можно определить $\Delta H^\circ$ реакции. Такой метод экспериментального нахождения энтальпий реакций широко используют.

Примером реакции, равновесие которой при нагревании смещается вправо, является разложение карбоната кальция:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2; \quad \Delta H^\circ_{298} = 178 \text{ кДж}$$

Наоборот, равновесие

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2; \quad \Delta H^\circ_{298} = -181 \text{ кДж}$$

при повышении температуры смещается влево.

Высокотемпературные процессы. При изучении влияния температуры на процесс следует иметь в виду не только действие энтропийного фактора, возрастающее с повышением температуры, но и возможность резкого изменения стабильности веществ, участвующих в процессе. Так, оценивая возможность синтеза аммиака при очень высоких температурах, необходимо учитывать влияние на равновесие реакции азота с водородом дис-

социации водорода и взаимодействия атомного водорода с азотом; это взаимодействие приведет к росту выхода аммиака с повышением температуры.

При температурах в тысячи градусов Цельсия скорость протекания процессов становится столь значительной, что торможения практически не существует, и в этих условиях реакционная способность веществ определяется в основном энергией Гиббса $\Delta G$ процессов. Однако это вовсе не означает упрощения химического поведения веществ. Достаточно указать на то, что процессы парообразования и возгонки при высоких температурах сопровождаются химическими превращениями. Наряду с усилением диссоциации и упрощением состава частиц (в частности, образованием двухатомных частиц $C_2$, OH, CaCl, SiO, AlO, MgN, SO и многих др.) происходит формирование более сложных частиц (например, за счет димеризации), причем нередко их концентрация растет с повышением температуры; многие радикалы приобретают свойства молекул. Так, при высокой температуре в парах гексафтороалюмината лития наряду с молекулами $Li[AlF_4]$ содержатся частицы LiF, $(LiF)_2$, $AlF_3$. В парах карбида кремния при высоких температурах наряду с молекулами SiC, зарегистрированы частицы $Si_2$, $Si_3$, $SiC_2$, $Si_3C$, $Si_2C_2$, $Si_2C_3$; в парах $V_2O_5$ – частицы $V_4O_{10}$, $V_4O_8$, $V_6O_{14}$, $V_6O_{12}$, $V_2O_4$ и т. д. Чем выше температура, тем больше содержание частиц, в которых элементы находятся в несвойственных им степенях окисления. Очень велико разнообразие частиц в ионизированном газе – плазме.

Причинами существования в высокотемпературных парах укрупненных частиц являются участие в их формировании валентноненасыщенных атомов (или радикалов), образование продуктов междипольного взаимодействия, например $(LiF)_2$, образование частиц в возбужденном состоянии ($Mg_2$) и т. д.

Своеобразие изменения состава веществ при высоких температурах определяется соотношением значений теплот диссоциации, парообразования, сублимации, димеризации и других параметров процесса.

Рассмотрим в качестве примера такие сравнительно простые частицы, как молекулы $H_2O$. В водяном паре уже при температурах порядка 2000° С можно обнаружить частицы $H_2$, $O_2$, OH, H и O, а при больших температурах – многочисленные продукты ионизации. OH, H и O. Такое явление характерно и для других систем. Так, в паре $CaCl_2$ из набора частиц $CaCl_2$, $CaCl^+$, $Ca^0$, $Ca^+$, $Ca^{2+}$ по мере повышения температуры постепенно исчезают стоящие слева.

На рис. 2.11 представлены результаты расчета термической диссоциации частиц компонентов воздуха при атмосферном давлении. Подобные результаты получаются и для водяного пара. Так, при $T > 3600$ K концентрация в равновесной смеси нестабильных при обычных температурах гидроксильных радикалов оказывается больше, чем стабильных при обычных условиях молекул воды, т. е. при таких температурах радикалы OH устойчивее молекул $H_2O$.

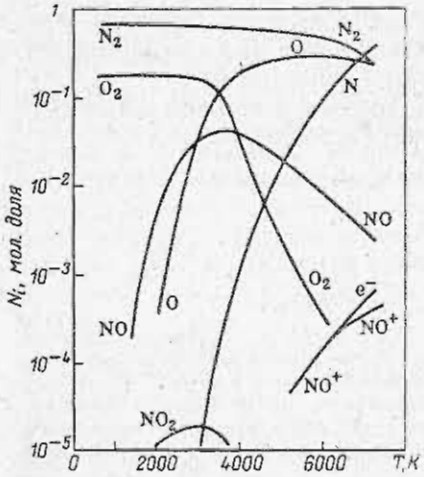



Рис. 2.11. Зависимость равновесного состава воздуха (смеси азота и кислорода) от температуры

### 3. Влияние давления на равновесие.

В соответствии с принципом Ле Шателье сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. Таким образом, направление смещения равновесия определяется знаком изменения объема системы $\Delta V$ (рис. 2.12). Очевидно, что при вычислении $\Delta V$ можно пренебречь объемом негазообразных реагентов.



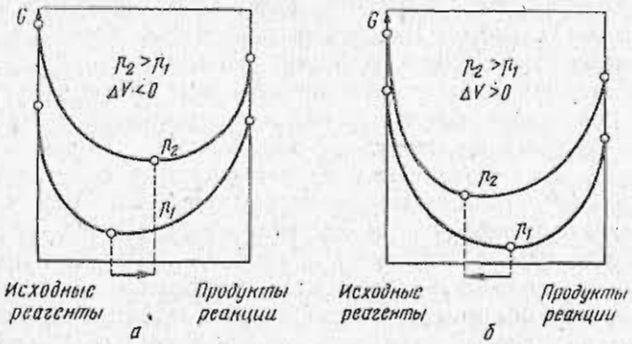



Рис. 2.12. Влияние давления на химическое равновесие при $T$ = const:
*а* – реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; *б* – реакция, сопровождающаяся увеличением объема. Ось абсцисс характеризует состав смеси

Для определения степени смещения равновесия необходимо знать абсолютную величину $\Delta V$. Так, если на реакции

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3; \qquad CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

повышение давления влияет почти одинаково ($\Delta V = -2$ моль), то для реакции

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

его действие менее эффективно ($\Delta V = -1$ моль).

В предыдущую фразу слово «почти» вставлено не случайно. При обычных давлениях, моль любого газа при данной температуре занимает практически один и тот же объем. Поэтому если бы указанные реакции синтеза аммиака и получения метанола осуществлялись при невысоких давлениях, то они сопровождались бы одинаковым изменением объема. При высоких же давлениях, порядка $10^7$ Па (целесообразность такого режима вытекает из принципа Ле Шателье), сказывается индивидуальность каждого газа, различие в отклонении его от свойств идеального газа, в частности, различие в сжимаемости, поэтому при очень высоких давлениях $\Delta V$ в указанных реакциях будут не совсем одинаковыми, хотя $\Delta n_r$ равны).

### 4. Влияние концентрации на равновесие.

В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает смещение равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая

степень превращения реагентов. Добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т. е. степень полноты протекания реакции уменьшается. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения $SO_2$ в $SO_3$ при контактном получении триоксида серы – возрастание концентрации вещества ускоряет ту реакцию, при которой они расходуются, причем константа равновесия не изменится, так как она зависит для данной реакции только от температуры. Если направление смещения равновесия в процессе определяется тем, какой из реагентов взят в избытке, то степень смещения равновесия при данном количестве реагента определяется стехиометрическими коэффициентами участвующих в реакции веществ.

Во многих случаях смещение химического равновесия вправо можно осуществить, удаляя продукты процесса из реакционной зоны путем связывания их в малодиссоциирующие, малорастворимые или нелетучие вещества. Так, введение в равновесную систему

$$CH_3OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$$

водоотнимающих веществ, например $H_2SO_4$, позволяет сместить реакцию вправо.

При введении в равновесную систему (при $p = \text{const}$) инертного газа концентрации реагентов (парциальные давления) уменьшаются. Если течение процесса связано с уменьшением объема, то равновесие сместится влево (например, при синтезе аммиака). Наоборот, для реакций, которые сопровождаются возрастанием объема реакционной смеси, разбавление инертным газом вызывает увеличение степени протекания прямой реакции. Если же $\Delta V = 0$, то система нечувствительна к присутствию инертного газа.

### 4.9. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Прежде чем перейти к рассмотрению термодинамики окислительно-восстановительных реакций, дадим общую характеристику этих процессов.

**1. Окислители и восстановители.** Все реакции можно разделить на две группы: в одних реакциях степень окисления атомов остается постоянной, в других она меняется. К первым относятся обменные реакции, некоторые процессы синтеза и распада веществ. В отличие от них протекание окислительно-восстановительных реакций связано со сдвигом или полным переходом электронов от одних атомов (ионов) к другим – от восстановителя к окислителю. Примером такой реакции является процесс:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightleftarrows SnCl_4 + 2FeCl_2$$



Окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно распространены. Это горение, получение различных веществ (в частности металлов и кислот), электрохимические процессы, процесс дыхания, фотосинтез.

Об окислительно-восстановительных свойствах простых веществ и соединений можно судить, руководствуясь периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Типичными *окислителями* являются а) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (элементы VIA и VIIA групп), из них наиболее активны фтор, а также кислород и хлор, б) ионы с дефицитом электронов, это простые катионы с высшей или большой степенью окисления, например $Pb^{+4}$, $Fe^{+3}$, $Tl^{+3}$, $Ce^{+4}$, и сложные анионы, в которых более электроположительный элемент имеет высшую или значительную степень окисления, например $(Cr^{+6}O_4)^{2-}$, $(Cr_2^{+6}O_7)^{2-}$, $(N^{+5}O_3)^-$, $(Mn^{+7}O_4)^-$, $(S^{+6}O_4)^{2-}$, $(Cl^{+5}O_3)^-$, $(Cl^{+7}O_4)^-$, $(Bi^{+5}O_3)^-$, $(Pb^{+4}O_3)^{2-}$, $(Cl^{+1}O)^-$, $(Br^{+5}O_3)^-$.

В растворах кислоты – более сильные окислители, чем их растворенные соли, причем окислительная активность кислот тем значительнее, чем выше их концентрация в растворе. Так, $KNO_3$ (р) почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), разбавленная азотная кислота является слабым окислителем, а концентрированная – кислота один из наиболее энергичных окислителей. Сильными окислителями являются также пероксиды металлов.

К типичным *восстановителям* относятся а) простые вещества, атомы которых обладают малой электроотрицательностью (металлы основных подгрупп, I и II групп, а также некоторые другие металлы; восстановительная активность металлов обычно тем больше, чем меньше энергия ионизации их атомов, б) анионы, как простые, например $Cl^-$, $S^{2-}$, так и сложные, в которых более электроположительный элемент не имеет максимальной степени окисления, например $(S^{+4}O_3)^{2-}$, $(N^{+3}O_2)^-$, в) катионы, в которых элемент проявляет не максимальную степень окисления и она может возрастать, например $Ce^{+2}$, $Sn^{+2}$, $Fe^{+2}$, $Ti^{+3}$, г) некоторые вещества при высоких температурах, например C, CO, $H_2$.

Вещества, содержащие элементы в максимальной и минимальной степенях окисления, могут быть соответственно только окислителями, например $PbO_2$, $H_2SO_4$, $HNO_3$, $K_2Cr_2O_7$, или только восстановителями, например $H_2S$, $NH_3$. Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями (при действии более активного, чем они, восстановителя), так и восстановителями (при действии более энергичного, чем они, окислителя), например такими свойствами обладают $H_2SO_3$, $HNO_2$.

**2. Составление уравнений реакций.** Естественно, что для

записи уравнений окислительно-восстановительных реакций прежде всего надо знать состав продуктов реакции (часто они определяются на основании опыта). Для подбора стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции необходимо определить, сколько электронов отдано восстановителем и сколько приобретено окислителем. Условно принято окисление отождествлять с отдачей электронов, а восстановление – с приобретением электронов, т. е. не принимается во внимание строение частиц, природа химической связи в них и механизм протекающего процесса. Для облегчения составления уравнения реакции в формулах веществ указывают степени окисления только тех атомов, у которых она меняется.

Трактовка окислительно-восстановительного процесса как простой передачи электронов – это обычно лишь удобный прием, облегчающий написание уравнения реакции и подбор стехиометрических коэффициентов. Так, лишь формально можно считать, что в реакции

$$2Zn^0 + O_2^0 \xrightarrow{2e^-} 2Zn^{+2}O^{-2}$$

происходит потеря атомом цинка двух электронов и приобретение их атомом кислорода, поскольку многозарядных одноатомных анионов, в частности свободных ионов $O^{2-}$, вообще не может быть, тем более по соседству с катионом. В действительности связь между цинком и кислородом в молекуле ZnO полярная: по экспериментальным данным в этой молекуле эффективный заряд на атоме цинка примерно равен +1,2, т. е. почти вдвое меньше степени окисления +2 (см. разд. 2.4).

Ради удобства и единообразия записи уравнений окислительно-восстановительных реакций целесообразно применять определенный порядок: для исходных веществ сначала принято записывать восстановитель, затем окислитель и далее, если необходимо, среду; из продуктов реакции сначала указывают продукт окисления восстановителя, затем продукт восстановления окислителя и далее другие вещества.

При составлении уравнения выясняют, входит ли в реакцию вода или она получается в результате реакции. В подавляющем большинстве случаев можно считать, что в $H_2O$ степень окисления элементов не меняется. Редкими исключениями являются лишь те процессы, в которых вода подвергается действию очень сильного окислителя, например фтора, или очень энергичного восстановителя, например ионов $H^-$.

При составлении уравнения окислительно-восстановительной реакции сначала подбирают стехиометрические коэффициенты для соединений, атомы которых меняют степень окисления. При этом исходят из того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, полученных окислителем. Данное правило часто называют «электронным балансом».



Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции рассмотрим на примере окисления сероводорода перманганатом калия в кислой среде. В результате проведения этой реакции малиновый раствор обесцвечивается вследствие перехода марганца из состояния +7 в состояние +2, кроме того, раствор мутнеет (выпадение серы). Следовательно, схема реакции отвечает записи

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2S^{-2}} + \underset{\text{окислитель}}{KMn^{+7}O_4} + \underset{\text{среда}}{H_2SO_4} \longrightarrow S^0 + Mn^{+2}SO_4$$

Степень окисления серы повышается на 2 единицы, а марганца уменьшается на 5 единиц. Составляют баланс электронного обмена и тем самым определяют множители для уравнивания числа отданных и принятых электронов

| | | |
|---|---|---|
| окисление | $S^{-2} - 2e^- \longrightarrow S^0$ | 5 |
| восстановление | $Mn^{+7} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$ | 2 |

(Приведенную запись, показывающую переход электронов, можно не приводить, а непосредственно указать число отданных и принятых электронов под формулами восстановителя и окислителя.) С помощью найденных множителей (5 и 2) уравнивают числа электронов, отданных восстановителем и приобретенных окислителем, и находят основные коэффициенты в уравнении реакции (коэффициенты для восстановителя, окислителя и продуктов их превращения):

$$5H_2S^{-2} + 2KMn^{+7}O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 5S^0 + 2Mn^{+2}SO_4$$

Затем уравнивают число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения (но пока без кислорода и водорода):

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

Дописывают уравнение реакции, учитывая, что образуется вода и уравнивают число атомов водорода в исходных веществах и в продуктах реакции:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

В заключение проверяют правильность записи уравнения по числу атомов кислорода (слева и справа по 20 атомов).

Разумеется, рассмотренные операции целесообразно осуществлять без многократного переписывания уравнения реакции.

Разобранный процесс можно представить и в иной (*ионной*) форме:

$$5S^{2-} + 2(Mn^{+7}O_4)^- + 16H^+ \longrightarrow 5S^0 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

полагая, что ни вещество, дающее ионы $H^+$, ни природа катиона и аниона не отражаются на результатах.

Если средой, в которой протекает реакция, является окислитель или восстановитель, то ради наглядности суммарное количество этого вещества целесообразно разбить на две части (одна часть – окислитель или восстановитель, другая – среда). Проиллюстрируем этот прием на примере процесса химического растворения меди в концентрированной азотной кислоте:

$$\overset{2e^-}{\downarrow}\quad Cu^0 + \underset{\text{окислитель}}{2HN^{+5}O_3} + \underset{\text{солеобразователь}}{2HNO_3} \longrightarrow Cu^{+2}(NO_3)_2 + 2N^{+4}O_2 + 2H_2O$$

и в разбавленной азотной кислоте:

$$\overset{6e^-}{\downarrow}\quad 3Cu^0 + \underset{\text{окислитель}}{2HN^{+5}O_3} + \underset{\text{солеобразователь}}{6HNO_3} \longrightarrow 3Cu^{+2}(NO_3)_2 + 2N^{+2}O + 4H_2O$$

Уравнения этих реакций, как и многих других, рассмотренных в настоящем разделе, воспроизводят лишь преобладающее направление процессов. Так, при растворении Cu в $HNO_3$ выделяется несколько различных оксидов азота.

Примером процесса, в котором необходим дополнительный расход восстановителя в качестве среды, является реакция:

$$\overset{2e^-}{\downarrow}\quad \underset{\text{восстановитель}}{2HCl^{-1}} + Mn^{+4}O_2 + \underset{\text{солеобразователь}}{2HCl} \longrightarrow Cl_2^0 + Mn^{+2}Cl_2 + 2H_2O$$

Этот прием при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций целесообразно распространить и на процессы, в которых происходит изменение степени окисления различных атомов в одной и той же молекуле, например

$$\overset{4\cdot 1e^-}{\downarrow}\quad 4Fe^{+2}S_2^{-1} + O_2^0 + 10O_2^0 \longrightarrow 2Fe_2^{+3}O_3 + 8S^{+4}O_2$$
$$\uparrow\ 4\cdot 2(1+4)e^-$$

$$\overset{3\cdot 2\cdot 2e^-}{\downarrow}\quad 3As_2^{+3}S_3^{-2} + 4HN^{+5}O_3 + 24HN^{+5}O_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3As^{+5}O_4 + 9H_2S^{+6}O_4 + 28N^{-2}O$$
$$\uparrow\ 3\cdot 3(2+6)e^-$$



В тех случаях, когда трудно определить степень окисления атомов, например в реакциях с участием органических соединений, основные коэффициенты можно находить по числу атомов кислорода, полагая, что каждому вошедшему в реакцию атому кислорода отвечает переход двух электронов. Так, в реакции окисления глюкозы

$$5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 \longrightarrow 30CO_2 + 24MnSO_4 + 12K_2SO_4 + 66H_2O$$

на окисление одной ее молекулы расходуется 12 атомов кислорода, что отвечает отдаче 24 электронов.

Описанную методику «уравнивания» реакций окисления-восстановления иногда называют «методом главных коэффициентов» (есть и другие методы).

**3. Типы окислительно-восстановительных реакций.** Наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций составляют *межмолекулярные реакции*, протекающие с изменением степени окисления атомов в разных молекулах. Вот несколько примеров:

$$2Mg^0 + O_2^0 \longrightarrow 2Mg^{+2}O^{-2}$$
$$2Al^0 + Fe_2^{+3}O_3 \longrightarrow Al_2^{+3}O_3 + 2Fe^0$$
$$3Mn^{+2}SO_4 + 2KMn^{+7}O_4 + 2H_2O \longrightarrow 5Mn^{+4}O_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$
$$5KI^{-1} + KI^{+5}O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2^0 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Своеобразно реагирует пероксид водорода $H_2O_2$:

$$PbS^{-2} + 4H_2O_2^{-1} \longrightarrow PbS^{+6}O_4 + 4H_2O^{-2}$$
$$2Cr^{+3}Cl_3 + 3H_2O_2^{-1} + 10NaOH \longrightarrow 2Na_2Cr^{+6}O_4 + 8H_2O^{-2} + 6NaCl$$
$$5H_2O_2^{-1} + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2^0 + 2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O^{-2}$$
$$H_2O_2^{-1} + Pb^{+4}O_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow O_2^0 + 2H_2O + Pb^{+2}(CH_3COO)_2$$

В этих процессах $H_2O_2$ выступает как окислитель и как восстановитель. В реакциях, где $H_2O_2$ является восстановителем, выделяется кислород ($O_2^{-2} - 2e^- \longrightarrow O_2^0$).

При *внутримолекулярных реакциях* происходит изменение степени окисления атомов разных элементов в одной и той же молекуле. Обычно это реакции термического разложения веществ ($AgNO_3$, $ZrI_4$, $KClO_3$ и др.), например:

$$\overset{2e^-}{\downarrow}\quad 2Hg^{+2}O^{-2} \longrightarrow O_2^0 + 2Hg^0$$

$$\overset{6e^-}{\downarrow}\quad (N^{-3}H_4)_2Cr_2^{+6}O_7 \longrightarrow N_2^0 + Cr_2^{+3}O_3 + 4H_2O$$

Следует отметить, что многие реакции, которые, судя по записи уравнений, можно отнести к внутримолекулярным, в

действительности протекают по более сложному механизму включающему межмолекулярное окисление-восстановление.

*Реакции самоокисления-самовосстановления (реакции диспропорционирования, дисмутации)* протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Поэтому эти реакции принципиально осуществимы лишь для тех соединений, в молекулах которых есть атомы со степенью окисления, промежуточной между минимально и максимально возможной. Примером реакции самоокисления-самовосстановления служат процессы:

$$2Au^{+1}F + Au^{+1}F \longrightarrow Au^{+3}F_3 + 2Au^0$$

$$N^{+4}O_2 + N^{+4}O_2 + H_2O \longrightarrow HN^{+5}O_3 + HN^{+3}O_2$$

Обычно такие реакции записывают в более лаконичной форме:

$$3Au^{+1}F \longrightarrow Au^{+3}F_3 + 2Au^0, \quad 4KCl^{+5}O_3 \longrightarrow 3KCl^{+7}O_4 + KCl^{-1}$$

При затруднении в подборе стехиометрических коэффициентов для реакций диспропорционирования эти процессы можно рассматривать как бы протекающими в обратном направлении, т. е. начинать расстановку коэффициентов веществ с различными степенями окисления элементов (тогда задача сводится к уже рассмотренной).

Внутримолекулярные реакции окисления-восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, т. е. обратные ранее рассмотренным, называются *процессами контрдиспропорционирования (коммутации)*, например

$$\overbrace{N^{-3}H_4N^{+3}}^{3e^-}O_2 \longrightarrow N_2^0 + 2H_2O$$

В неорганической химии с такими процессами приходится встречаться реже, чем с реакциями диспропорционирования.

**4. Влияние среды на характер реакций.** Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко определяется средой, в которой протекает реакция. От среды зависят продукты взаимодействия одних и тех же реагентов. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Перманганат калия – сильный окислитель, причем наибольшую окислительную активность ионы $(Mn^{+7}O_4)^-$ проявляют в сильнокислой среде, восстанавливаясь до ионов $Mn^{2+}$, несколько меньшую – в нейтральной, а также в слабокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до $Mn^{+4}O_2$, и минимальную – в сильнощелочной среде, восстанавливаясь до иона $(Mn^{+6}O_4)^{2-}$. Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы $(MnO_4)^-$, вызывая ослабление связи между атомами



марганца и кислорода, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов $(MnO_4)^-$ значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее, чем влияние ионов $H^+$. Гидроксид-ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь Mn–O.

Итак, в сильнокислой среде (концентрация ионов $H^+$ велика) связываются все атомы кислорода иона $MnO_4^-$, в среде, близкой к нейтральной (концентрация $H^+$ незначительна) связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде (концентрация $H^+$ исчезающе мала) ионы $H^+$ не могут связать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5Na_2SO_4 + 2MnO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 3Na_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

Отсюда становится понятным, что для проведения реакций в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно используют разбавленную серную кислоту, так как азотная кислота проявляет окислительные свойства, а хлороводородная кислота обладает восстановительными свойствами. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH.

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах образуют соединения различных форм, например

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$$

Первая реакция протекает в кислой среде, вторая – в щелочной среде. Между дихромат- и хромат-ионами существует равновесие

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной – вправо, в кислой среде $Cr^{3+}$ существует в виде гидратированного катиона, в щелочной – в виде аниона $[Cr(OH)_6]^{3-}$.

Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов O превращается в анион с большим числом атомов O, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях протекание процесса облегчается в

щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы $OH^-$. Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов O (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим числом атомов O переходит в анион с меньшим числом атомов O и т. д.), облегчается в кислой среде (см. приведенные реакции с $KMnO_4$).

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов $H^+$ на восстановление больше расхода ионов $OH^-$ на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход $H^+$- и $OH^-$-ионов отличается не сильно, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде (см. восстановление $KMnO_4$).

На течение процессов может оказать влияние не только природа вещества, служащего средой, но и его концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает по-разному:

при нагревании в концентрированном растворе

$$3Cl_2 + 6NaOH \longrightarrow NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

в холодном разбавленном растворе

$$Cl_2 + 2NaOH \longrightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция

$$3I_2 + 3H_2O \rightleftarrows HIO_3 + 5HI$$

в щелочной среде идет слева направо, а в кислой – справа налево.

Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие $H_2O_2$ с $I_2$ и $HIO_3$. В сильнокислой среде пероксид водорода окисляет иод согласно уравнению

$$I_2 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3 + 4H_2O$$

а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту

$$5H_2O_2 + 2HIO_3 \longrightarrow 6H_2O + I_2 + 5O_2$$

Весьма сложно происходит восстановление азотной кислоты. Состав образующейся смеси продуктов восстановления (NO, $NO_2$, $N_2$ и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

**5. Направление реакций.** Взаимодействие сильного окислителя с сильным восстановителем – односторонний процесс. Он практически протекает до конца, так как его продуктами обычно являются соединения со слабо выраженными окислительно-



восстановительными свойствами. При малом отличии окислительно-восстановительной активности исходных веществ и продуктов реакции процесс является обратимым.

Как указано выше, направление процессов можно установить по изменению энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{298}$ для весьма частного (хотя и практически важного) случая – окислительно-восстановительных процессов, протекающих в разбавленных растворах при температурах, близких к 25° C; можно пользоваться также значениями стандартных электродных потенциалов $\varphi^\circ_{298}$. Ясно, что результат оценки по $\Delta G^\circ_f$ и по $\varphi^\circ$ должен быть одинаков.

На двух примерах покажем возможность определения направления реакций (в разбавленных водных растворах при 25° C и 101 кПа) с помощью значений стандартных электродных потенциалов (см. табл. 2.5). Использование этих значений основано на возможности разделения окислительно-восстановительной реакции на две «полуреакции», каждая из которых включает окислительно-восстановительную пару вида, приведенного в табл. 2.5. Сочетая различные «полуреакции», можно получить разнообразные продукты.

Пример 1. Определим, в какую сторону должны протекать процессы

$$2KГ(р) + 2FeCl_3(р) = Г_2 + 2KCl(р) + 2FeCl_2(р) \quad (Г = F, Cl, Br, I)$$

По табл. 2.5 находим значения потенциалов $\varphi^\circ_{298}$ для пяти электродных реакций:

$Fe^{3+}(р) + e^- = Fe^{2+}(р)$; +0,77 В

$F_2(г) + 2e^- = 2F^-(р)$; +2,86 В

$Cl_2(г) + 2e^- = 2Cl^-(р)$; +1,36 В

$Br_2(ж) + 2e^- = 2Br^-(р)$; +1,07 В

$I_2(к) + 2e^- = 2I^-(р)$; +0,54 В

Запишем заданную реакцию в ионной форме:

$$2Г^-(р) + 2Fe^{3+}(р) = Г_2^0 + 2Fe^{2+}(р)$$

и вычислим эдс ($\Delta E^\circ_{298}$) реакции с участием галогенидов

для KF $0,77 - 2,86 = -2,09$ В
для KCl $0,77 - 1,36 = -0,59$ В
для KBr $0,77 - 1,07 = -0,30$ В
для KI $0,77 - 0,54 = 0,23$ В

Полученные результаты означают, что только иодид калия восстанавливает $FeCl_3$ ($\Delta E^\circ_{298} > 0$).

Пример 2. Определим, можно ли окислить HBr с помощью перманганата и дихромата в водном растворе.

Из табл. 2.5 находим $\varphi^\circ_{298}$ для реакций:

$MnO_4^-(р) + 8H^+(р) + 5e^- = Mn^{2+}(р) + 4H_2O$; 1,51 В

$Cr_2O_7^{2-}(р) + 14H^+(р) + 6e^- = 2Cr^{3+}(р) + 7H_2O$; 1,33 В

$Br_2^0(ж) + 2e^- = 2Br^-(р)$; 1,07 В

Для обоих процессов окисления HBr с помощью $MnO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$ разность

соответствующих потенциалов будет положительной. Следовательно, бромоводородная кислота окисляется в обоих растворах. (В растворе же HCl окислителем был бы лишь перманганат-ион). К тем же выводам можно прийти, вычислив $\Delta G^\circ_{298}$ рассмотренных процессов с помощью значений $\Delta G^\circ_{f\,298}$.

## 4.10. ЭЛЕКТРОЛИЗ

До сих пор рассматривались химические реакции, протекающие самопроизвольно. Как уже известно, условие самопроизвольного протекания процесса выражает неравенство $\Delta G < 0$, если же для данного процесса $\Delta G > 0$, то самопроизвольно этот процесс идти не может. Однако это не означает, что данный процесс вообще невозможно осуществить. Если сообщить внешнюю энергию взятым веществам, то можно заставить их реагировать.

Внешнюю энергию можно сообщить при постоянной температуре системы, действуя излучением с достаточно малой длиной волны (следовательно, с достаточно высокой энергией квантов), либо бомбардировкой частицами высокой энергии или подводом электроэнергии. Последний метод – электролиз – широко используется в технологии неорганических веществ.

*Электролиз* – это окислительно-восстановительный процесс, в котором стадии окисления и восстановления происходят на электродах под действием электрического тока. Таким образом, электролиз представляет собой способ проведения на электродах химических реакций, не протекающих самопроизвольно, при подведении к электродам электрической энергии. При электролизе электрическая энергия превращается в химическую. Аппарат для электролиза – *электролизер* – действует по принципу, обратному для рассмотренных выше гальванических элементов, в которых энергию самопроизвольно протекающей реакции превращают в электрическую.

С помощью электролиза получают в больших количествах наиболее реакционноспособные вещества – магний, алюминий, галогены, щелочи и др. Иные методы получения этих веществ в принципе возможны, но они экономически менее выгодны. Электролиз применяют также для очистки (рафинирования) металлов, для получения гальванических покрытий (гальваностегия), копий произведений искусства (гальванопластика), для получения изделий строго определенных размеров из твердых сплавов (размерная обработка) и т. д.

Электролизер состоит из ванны, заполненной электролитом, в который введены электроды: отрицательный – *катод*, на котором происходит восстановление, и положительный – *анод*, на котором идет окисление. Выбор материала ванны и в первую очередь электродов, имеет существенное значение (особенно при проведении высокотемпературных процессов в расплавах). Эти материалы не должны взаимодействовать с электролитом,



кроме того, обычно нежелательна химическая активность электродов при пропускании тока. Поскольку, как правило, электроды изготавливают из материалов, которые не могут восстанавливаться, но могут окисляться (металлы, графит) особо жесткие требования предъявляются к анодам. Образно говоря, электрический ток, проходящий через анод – это самый сильный из возможных окислителей. Однако иногда окисление анода необходимо, например при электролитическом рафинировании меди. В этом процессе электролитом служит подкисленный раствор $CuSO_4$, катод – тонкий лист чистой меди, анод – толстый лист загрязненной (черновой) меди. На катоде выделяется чистая медь, анод окисляется, образуя ионы $Cu^{2+}$, пополняющие убыль этих ионов в электролите. Таким образом, происходят следующие электродные процессы:

на катоде $\quad Cu^{2+}(р) + 2e^- \longrightarrow Cu^0(к)$

на аноде $\quad Cu^0(к) - 2e^- \longrightarrow Cu^{2+}(р)$

Примеси частично выпадают на дно ванны, частично переходят в раствор (см. разд. 8.8.3). Процессы, подобные описанному, называют *электролизом с растворимым анодом*.

Чаще проводят *электролиз с нерастворимым анодом*. Такие аноды изготавливают из наиболее стойких материалов. В водных растворах в кислой среде наиболее стойки платина и графит, в сильно щелочной среде, кроме того, никель. Пример электролиза с нерастворимым анодом (платиновым) – электролиз раствора серной кислоты. Так как платиновый анод инертен, на нем происходит окисление молекул $H_2O$:

на катоде $\quad 2H^+(р) + 2e^- \longrightarrow H_2^0(г)$

на аноде $\quad 2H_2O(ж) - 2e^- \longrightarrow 2H^+(р) + {}^1/_2O_2{}^0\ (г)$

Продукты электрохимического окисления или восстановления могут быть различны в зависимости от условий электролиза, особенно от напряжения на электродах и плотности тока (сила тока, приходящаяся на единицу поверхности электрода). Так, в рассмотренном примере электролиза раствора $H_2SO_4$ при повышении анодной плотности тока, начиная с некоторого ее значения, газообразный кислород перестает выделяться на аноде, и начинается окисление ионов $SO_4^{2-}$:

на аноде $\quad 2SO_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow S_2O_8^{2-}$

В результате в растворе образуется пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$. Таким образом, с помощью электролиза можно получать одни химические соединения из других. Такие процессы называются *электросинтезом*. Его часто используют для получения органических соединений, иногда и неорганических.

В идеальном случае электрическая энергия, затрачиваемая на проведение электрохимической реакции, равна взятому с

обратным знаком изменению энергии Гиббса в самопроизвольной обратной реакции. В идеально протекающем электрохимическом процессе электрическая энергия не расходуется на нагревание электролита и электродов (т. е. отсутствуют так называемые омические потери энергии), и реакции на электродах происходят при потенциалах, равных по величине и обратных по знаку равновесным электродным потенциалам, измеряемых с помощью гальванических элементов. В реальном процессе электролиза электродный потенциал всегда больше по абсолютной величине равновесного электродного потенциала. Отклонение потенциала электрода от равновесного значения при протекании тока называется *перенапряжением* $\eta = \varphi - \varphi_{равн}$. Электроды, на которых велико перенапряжение $\eta$, называют *поляризуемыми*. Поляризация связана как с медленной диффузией реагирующего вещества к электродам (перенапряжение диффузии), так и с медленностью разряда ионов на электродах (перенапряжение замедленного разряда, которое сильно зависит от электродной реакции и от материала электродов).

Описанные закономерности электролиза имеют важное практическое значение. Так, из двух возможных анодных процессов электролиза раствора хлорида натрия

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2^0$$

$$H_2O - 2e^- \longrightarrow 2H^+ + {}^1/_2O_2$$

для которых $\varphi^\circ_{298}$ равно соответственно 1,36 и 1,23 В, казалось бы должен идти второй процесс (выделение кислорода), для которого $\varphi^\circ_{298}$ меньше. Однако в реальных электролизерах с графитовыми анодами достигается почти 100%-ный выход хлора, так как велико перенапряжение кислорода.

Кроме омических потерь электроэнергии и потерь, связанных с перенапряжением, при электролизе могут быть потери, обусловленные побочными реакциями, в результате которых образуются ненужные вещества и уменьшается выход целевого продукта. Эффективность электролиза обычно характеризуют двумя величинами – выходом по току и долей эффективно использованной энергии.

Согласно закону Фарадея, при пропускании через электролизер количества электричества, равного одному фарадею (≈96500 Кл) на электроде выделяется один моль-эквивалент вещества. Выход по току (выражают в процентах) показывает, какая доля теоретически возможного количества нужного вещества получается при электролизе. Аналогично доля эффективно использованной энергии равна отношению теоретически необходимой для проведения процесса величины $\Delta G$ к реально затраченной энергии.



# ГЛАВА 5

# КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

## 5.1. СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

В гл. 4 был рассмотрен вопрос о принципиальной осуществимости процесса и условиях химического равновесия. Не менее важную проблему составляют закономерности, характерные для скорости процессов. Важно знать не только, какому соотношению реагентов отвечает состояние равновесия, но и как быстро оно достигается. В общем случае нельзя считать, что чем дальше реагенты находятся от состояния равновесия, т. е. чем отрицательнее энергия Гиббса реакции $\Delta G$, тем быстрее будет достигнуто равновесие, т. е. между скоростью достижения равновесия и его положением нет однозначной зависимости. Так, для реакций

$$2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г);\ \Delta G^\circ_{298} = -70 кДж$$

$$2H_2(г) + O_2(г) = 2H_2O(г);\ \Delta G^\circ_{298} = -447 кДж$$

энергия Гиббса меньше у второго процесса, однако первая реакция в отличие от второй протекает очень быстро при обычной температуре.

Если термодинамические данные свидетельствуют о невозможности протекания реакции, т. е. если $\Delta G > 0$, то, разумеется, бессмысленно пытаться реализовать ее при данных условиях. Но и в том случае, когда согласно расчету процесс принципиально осуществим ($\Delta G < 0$), он может протекать не при всех условиях. Так, для процессов горения $\Delta G_T < 0$, т. е. почти все органические вещества должны окисляться кислородом воздуха, однако растения, животные, уголь и нефть не подвергаются заметному окислению в обычных условиях *.

Исследованием течения реакций во времени занимается *химическая кинетика*. Под кинетикой в широком смысле понимают учение о скоростях различных процессов (химических реакций, растворения, кристаллизации, парообразования и т. д.) и их механизмах, определяющих скорость процесса.

Ход любой реакции можно представить схемой:

Исходные реагенты ⟶ Промежуточные вещества (переходное состояние) ⟶ Продукты реакции

* Разумеется, замедленное протекание процесса или его отсутствие зачастую является фактором положительным. Как правило, желательно, чтобы органические вещества не окислялись, металлы не ржавели, красители не выцветали.

Выявление и учет параметров переходного состояния, не требующихся для вычисления значений $\Delta H$, $\Delta S$ и $\Delta G$ процессов, но определяющих скорость, является чрезвычайно сложной проблемой, так как в отличие от исходных реагентов и продуктов реакции промежуточные продукты выделить и изучить зачастую затруднительно. В большинстве случаев объяснение механизма процесса и особенностей промежуточного состояния часто основано на гипотезах.

Химические реакции подразделяют на *элементарные (одностадийные)* и *сложные*. При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции отражает ее механизм. Большинство реакций (в том числе почти все изучаемые в курсе общей и неорганической химии) являются сложными и представляют собой суммарный результат нескольких элементарных процессов; обычная запись этих реакций, как правило, не отражает их реальный механизм. Стадиями реакций могут быть не только химические процессы, но и, например, переход вещества из объема фазы к ее границе, на которой протекает реакция, или перенос продуктов взаимодействия от этой поверхности в объем. Скорость подобных процессов определяется скоростью диффузии веществ.

Реакция может протекать в объеме фазы (гомогенно) или на границе раздела фаз (гетерогенно). К гомогенным реакциям относятся, например, процессы в растворах, к гетерогенным – реакции на границе газ – твердое вещество.

Число актов взаимодействия, происходящих в единицу времени (для гомогенных реакций – в единице объема, для гетерогенных – на единице поверхности раздела фаз) определяет скорость реакции. Для выражения скорости реакции можно использовать и пропорциональные числу актов величины, например, скорость изменения во времени концентрации реагирующих веществ (концентрацию обычно выражают в моль/л, а время – в секундах). Так как в общем случае концентрации реагирующих веществ непрерывно изменяются, то следует рассматривать мгновенную скорость реакции $v$, т. е. скорость в данный момент времени $\tau$. Она выражает изменение количества $n$ реагирующих веществ в единицу времени в единице объема $V$ реакционного пространства:

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V}. \qquad (2.38)$$

Для гомогенных реакций скорость можно выразить как изменение во времени концентрации:

$$v = \pm dc/d\tau, \qquad (2.39)$$

где $c = n/V$ – концентрация любого реагента (так как все они связаны стехиометрическими коэффициентами).



Поскольку концентрация исходных веществ убывает ($dc < 0$), а продуктов реакции возрастает ($dc > 0$), то при расчете скорости по изменению концентрации исходных веществ эту производную надо брать с минусом ($dc < 0$, $d\tau > 0$), а по изменению концентрации продуктов реакции – с плюсом ($dc > 0$, $d\tau > 0$).

Скорость реакции зависит от многих факторов. На нее влияют природа и концентрация реагентов, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ), среда (для реакций в растворах), форма сосуда (для цепных реакций), интенсивность света (для фотохимических реакций), потенциал электродов (для электрохимических реакций), мощность дозы излучения (для радиационнохимических процессов). Лишь некоторые из этих факторов одновременно оказывают влияние на химическое равновесие.

Основными параметрами, которые приходится учитывать при изучении кинетики процессов, являются концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора.

## 5.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

1. Закон действия масс. Основным законом химической кинетики является открытый в 1864–1867 гг. Гульдбергом и Вааге (Норвегия) *закон действия масс* (закон действующих масс), согласно которому скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Такая зависимость скорости реакции от концентрации обусловлена тем, что вероятность столкновения молекул и, следовательно, вероятность их взаимодействия, пропорциональна концентрациям реагентов.

Рассмотрим одностадийную обратимую реакцию, протекающую в гомогенной среде

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

Предположим, что в закрытом сосуде приведены в соприкосновение вещества A и B. Скорость взаимодействия этих веществ согласно закону действия масс выразится соотношением

$$v_{пр} = k_{пр}[A][B], \qquad (2.40)$$

где $k_{пр}$ – коэффициент пропорциональности – *константа скорости* прямой реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов называют *кинетическим уравнением*. Как только образуются молекулы AB, начнется обратная реакция со скоростью, равной

$$v_{обр} = k_{обр}[AB], \qquad (2.41)$$

где $k_{обр}$ – константа скорости обратной реакции.

По мере протекания реакции с уменьшением концентрации реагентов A и B и с увеличением концентрации продукта реакции AB скорость прямой реакции $v_{пр}$ снижается, а скорость обратной реакции $v_{обр}$ возрастает. Через некоторое время скорости встречных процессов сравняются $v_{пр} = v_{обр}$. Начиная с этого момента число образовавшихся и распавшихся молекул AB будет одинаковым, т. е. в системе наступит подвижное (динамическое) равновесие. В соответствии с (2.40) и (2.41)

$$k_{пр}[A][B] = k_{обр}[AB] \qquad (2.42)$$

или

$$\frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{[AB]}{[A][B]} \qquad (2.43)$$

В уравнения (2.42) и (2.43) в отличие от уравнений (2.40) и (2.41) подставляют не текущие, т. е. мгновенные (переменные), а равновесные концентрации.

Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна, поэтому постоянно и отношение

$$K_c = k_{пр}/k_{обр}, \qquad (2.44)$$

представляющее собой константу химического равновесия [см. уравнения (2.28) и (2.43)].

Следует отметить, что для обратимой реакции

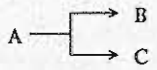
$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons dD + eE + \ldots$$

общее выражение константы равновесия

$$K_c = \frac{c_D^d \, c_E^e \ldots}{c_A^a c_B^b \ldots}$$

не может быть получено на основании соотношений, аналогичных (2.40) и (2.41). Дело в том, что механизм реакции обычно не отражается ее стехиометрическим уравнением. Поэтому для подавляющего большинства реакций (и для всех, когда коэффициенты $a$, $b$,... велики) кинетические зависимости, т. е. связь между скоростью реакции и концентрацией реагентов, сложны или неизвестны. Однако соотношение (2.28) является справедливым для любых реакций; оно может быть выведено строго методами, изложение которых выходит за рамки данного курса.

Кроме обратимых реакций известны и иные сложные процессы, состоящие из большого числа простых реакций, в той или иной форме связанных друг с другом. К ним относятся *параллельные реакции*, когда одновременно протекают два или несколько процессов






*последовательные реакции*, в частности, вида

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

*сопряженные реакции* типа

$$A + B \longrightarrow M \text{ и } A + C \longrightarrow N$$

когда одна из них возбуждается другой. Для всех подобных процессов зависимости их скорости от концентрации реагентов различаются.

**2. Молекулярность и порядок реакций.** В химической кинетике реакции классифицируются по двум параметрам: по молекулярности и по порядку реакции. Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется *молекулярностью* реакции. По этому параметру различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т. д. Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные вообще неизвестны.

Общие кинетические уравнения (2.40) и (2.41) относятся соответственно к бимолекулярной и мономолекулярной реакции. Для тримолекулярных элементарных реакций, когда реагируют одна молекула A и две молекулы B, уравнение закона действия масс имеет вид

$$v = [A][B]^2. \qquad (2.45)$$

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется общим (суммарным) *порядком реакции*. Таким образом, порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации реагентов. Для элементарных реакций молекулярность и порядок реакции совпадают. Если процесс многостадиен и поэтому запись уравнения реакции лишь фиксирует исходное и конечное состояние системы, не раскрывая механизма процесса, а также в тех случаях, когда по условиям эксперимента различие концентрации реагентов весьма велико, порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. Примеры такого несовпадения можно показать на следующих процессах:

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

$$\underset{\text{тростниковый сахар}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Первая из них, вероятно, протекает в две стадии:

$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2; \quad N_2O_5 + N_2O_3 \longrightarrow 4NO_2$$

причем скорость реакции на первой стадии значительно меньше скорости во второй стадии. В соответствии с первой стадией, лимитирующей скорость всего процесса, разложение оксида азо-

та (V) – это реакция первого порядка, а по числу частиц, участвующих в элементарном химическом акте – это бимолекулярная реакция. Взаимодействие сахара с $H_2O$ протекает при избытке воды, и в связи с ее относительно небольшой молекулярной массой можно пренебречь уменьшением ее концентрации, считая $[H_2O] = \text{const}$, тогда скорость реакции можно записать так:

$$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}][H_2O] = k_1[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Полученное уравнение соответствует реакции первого порядка.

Существуют реакции нулевого порядка, например разложение некоторых соединений на поверхности различных веществ, когда скорость разложения не зависит от концентрации соединения в объеме. Некоторые многостадийные процессы, в которых самые медленные стадии имеют разный порядок, но скорости их соизмеримы, представляют собой реакции дробного порядка. Разумеется, ни нулевой, ни дробной молекулярности быть не может, так как она относится к механизму реакции, а не к описывающему ее кинетическому уравнению.

## 5.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Скорость подавляющего большинства химических реакций при повышении температуры возрастает, причем она очень чувствительна к изменению температуры. Так, осуществить синтез $H_2O$ при 20° С даже с выходом продукта в 15% практически невозможно (на это потребовалось бы 54 миллиарда лет), при 500° С реакция протекает за 5 мин, а при 700° С реакция происходит мгновенно.

Опытные данные свидетельствуют о справедливости приближенного *правила Вант-Гоффа* (1884 г.): при повышении температуры на каждые 10° С скорость гомогенной реакции увеличивается в 2–4 раза.

Правило Вант-Гоффа можно выразить соотношением:

$$v_{T2} = v_{T1}\gamma^{(T_2-T_1)/10}, \qquad (2.46)$$

где $v_{T1}$ и $v_{T2}$ – скорости реакции при температурах $T_1$ и $T_2$; $\gamma$ – коэффициент, равный 2 ÷ 4.

Значительное ускорение процесса при нагревании, казалось бы, можно объяснить учащением соударений реагирующих частиц. Однако это предположение не подтверждается – скорость движения частиц при повышении температуры на 10° С увеличивается всего лишь на 1–2%. Кроме того, если бы необходимым и достаточным условием протекания реакции являлось лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятно также действие катализатора, его специфичность и



другие явления. Если бы каждое столкновение частиц оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва. Молекулы, содержащиеся в 1 $см^3$ газа, испытывают ежесекундно такое колоссальное число соударений, что ему должна отвечать скорость, превышающая экспериментальную в сотни миллиардов раз. Так, при 101 кПа и 500° С число столкновений в 1 $см^3$ газа в течение 1 с составляет $\approx 10^{28}$. Этот факт не противоречит обоснованию уравнения вида (2.40), так как число столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему их числу.

Основываясь на факте огромного разрыва между числом молекул, вступающих в реакцию (их принято называть *активными*), и числом столкновений, а также учитывая характер зависимости скорости реакций от температуры, шведский ученый Аррениус (1889 г.) предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$\ln k = a/T + b, \qquad (2.47)$$

где $a$ и $b$ – постоянные для данного процесса.

На основе молекулярно-кинетической теории с учетом энергии активации (см. ниже) получается следующая температурная зависимость скорости реакции (другая форма уравнения Аррениуса):

$$k = Ae^{-E/(RT)} \qquad (2.48)$$

где A – предэкспоненциальный множитель или фактор частоты (эффективных столкновений молекул); $e$ – основание натуральных логарифмов; $E$ – энергия активации.

Для объяснения природы активных молекул можно применить *закон распределения скоростей Максвелла*. Этот закон характеризует распределение молекул по их скоростям при данной температуре. В качестве примера на рис. 2.13 приведены кривые распределения для $N_2O_5(г)$, показывающие взаимосвязь скорости молекул и содержания их с определенным интервалом скорости (в данном случае от $u$ до $u + 0{,}01$ м/с). Каждая изотерма круто поднимается и, пройдя через максимум, медленно опускается, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. При больших значениях $u$ кривая практически сливается с осью абсцисс (для $u > 1000$ м/с кривые даны в огромном увеличении по оси ординат, правая часть рисунка). Максимумы на изотермах отвечают наиболее вероятной скорости молекул при данной температуре. Площадь под каждой кривой пропорциональна общему числу молекул; заштрихованная часть площади пропорциональна числу молекул, скорость которых при 300 К лежит в пределах от 1350 до 1500 м/с.

Так как скорости молекул связаны с их кинетической энергией, то и их энергетический спектр должен иметь вид, аналогичный кривым распределения скоростей молекул (рис. 2.14). Площадь под кривой рис. 2.14 (в отличие от рис. 2.13) не пропорциональна, а равна общему числу частиц.

Реакционноспособными являются лишь те частицы, энергия которых выше некоторой величины, ей соответствует порог скорости $u_E$. Согласно изложенным представлениям *энергия активации* – это та минимальная избыточная (по сравнению со средней) энергия теплового движения некоторых молекул в реакционной смеси, благодаря которой при столкновении молекул возможно

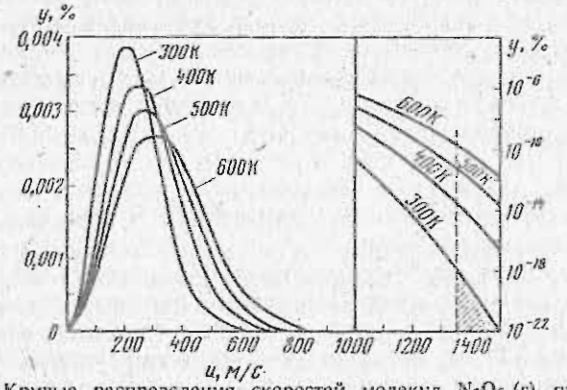



Рис. 2.13. Кривые распределения скоростей молекул $N_2O_5$ (г) при различных температурах:

y – содержание молекул, скорость которых лежит в пределах между $u$ и $u+0{,}01$ м/с

химическое взаимодействие. Доля активных молекул в реакционной смеси обычно очень мала.

Общее число частиц $N$ и число реакционноспособных молекул $N_E$ соответственно равно

$$\int_0^\infty \frac{dN}{du}\,du = N, \qquad \int_{u_E}^\infty \frac{dN}{du_E}\,du = N_E. \tag{2.49}$$

Число $N_E$ графически выражается заштрихованной (под одной из кривых) на рис. 2.14 площадью. Отношение этой площади ко всей площади под кривой равно доле активных молекул. Следовательно, величина $N_E/N$ характеризует реакционную способность рассматриваемой совокупности частиц.

Из рис. 2.14 видно, что доля активных молекул быстро растет с повышением температуры, это обусловливает аналогичную температурную зависимость скорости реакции. В соответствии с уравнением (2.48) и рис. 2.14 большую скорость имеют те реакции, для которых мала энергия активации (при одинаковых значениях температуры, концентрации реагентов и предэкспоненциального множителя $A$).

Поскольку в химических реакциях происходит разрыв одних связей и образование других, можно предположить, что энергия активации равна энергии разрыва химической связи. Однако результаты измерения энергии активации показывают, что она всегда меньше энергии связи. Для создания возможности протекания реакции нет необходимости в полном разрыве связей атомов в молекуле, нужно только их несколько ослабить. Такое «расшатывание» связей происходит при образовании неустойчивого промежуточного соединения – *активированного комплекса*.

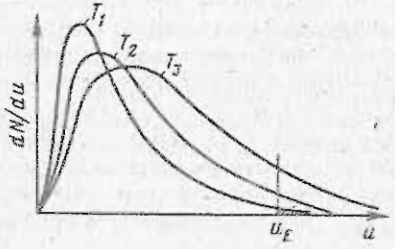



Рис. 2.14. Кривые распределения молекул по их кинетической энергии при разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)



Разность между энергией активированного комплекса и средней энергией исходных молекул и есть энергия активации. Природа этой энергии была объяснена Лондоном (1928 г.) на основе метода валентных связей. Энергетический барьер создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов (см. разд. 2.5). Переходное состояние, т. е. образование активированного комплекса, является неустойчивым, поэтому оно не может быть отождествлено с химическим соединением в обычном понимании (к нему неприменимы в полной мере такие понятия, как валентные углы, межатомные расстояния и т. д.).

Образование переходного состояния – энергетически более выгодный процесс, чем полный распад вступающих в реакцию молекул (для большинства процессов энергия активации несколько меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах исходных веществ). Поэтому образование активированного комплекса характерно для подавляющего большинства процессов.

Поскольку энергия активации – это тот энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ, очевидно, что разность энергий активации прямой ($E_{пр}$) и обратной ($E_{обр}$) реакций равна тепловому эффекту:

$$\Delta H = E_{пр} - E_{обр}. \tag{2.50}$$

Если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), то $E_{пр} - E_{обр} > 0$, т. е. $E_{пр} > E_{обр}$; если $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), $E_{пр} - E_{обр} < 0$, т. е. $E_{пр} < E_{обр}$. На рис. 2.15 в качестве примера показаны схемы протекания реакций метана с галогенид-ионами. Ось ординат характеризует энтальпию системы $H$, ось абсцисс – реакционный путь, приближенно соответствующий времени, отсчитанному от начального момента, когда частицы не взаимодействуют. Уменьшение реакционной способности при переходе от $F^+$ к $Cl^+$ обусловливает увеличение энергии активации $E$ в процессе

$$CH_4(г) + I^+(г) \longrightarrow CH_3^+(г) + HI(г),$$

а уменьшение прочности связи в ряду H–F, H–Cl, H–Br приводит к переходу от экзотермических процессов (*а*) и (*б*) к эндотермическому процессу (*в*). Видно также, что значение $\Delta H$ реакции, характеризующее термодинамику процесса, не зависит от энергии активации, определяющей кинетику процесса.

Естественно, что превращение активированного комплекса в продукты реакции во всех случаях является экзотермическим процессом.

Значение энергии активации легко определить на основании уравнения (2.47) по тангенсу угла наклона прямой $\ln k - T^{-1}$, равному $-E/R$. Для подавляющего большинства процессов энергия активации лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль, лишь для реакций с участием атомов и радикалов (в соответствии с большей их реакционной способностью) она меньше 50 кДж/моль и может составлять даже несколько кДж/моль, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

Энергия активации некоторых реакций приведены в табл. 2.6. Следует

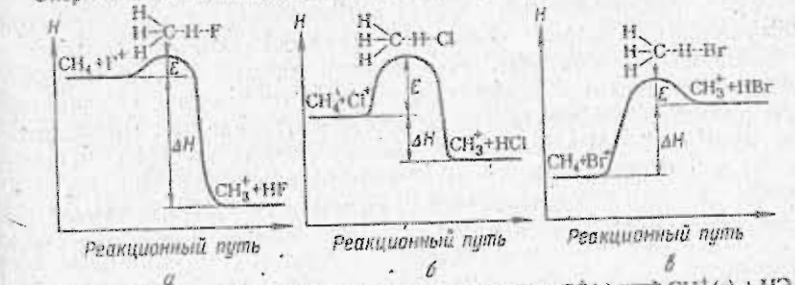



Рис. 2.15. Схема протекания процессов $CH_4(г) + Э^+(г) \longrightarrow CH_3^+(г) + HЭ(г)$; Э = F (*а*), Cl (*б*), Br (*в*)

*Таблица 2.6. Энергия активации некоторых реакций*

| Реакция | $E$, кДж | Реакция | $E$, кДж |
|---|---|---|---|
| $\cdot CH_3+H_2 \rightarrow CH_4+H\cdot$ | 42 | $2H \rightarrow H_2+I_2$ | 184 |
| $CH_4 \rightarrow C+2H_2$ | 335 | $2NH_3 \rightarrow N_2+3H_2$ | 326 |
| $CH_3CHO \rightarrow CH_4+CO$ | 190 | $2NO_2 \rightarrow 2NO+O_2$ | 111 |

отметить, что хотя скорость реакции сильно зависит от температуры, однако с увеличением скорости прямой реакции растет и скорость обратной реакции, поэтому константа равновесия в отличие от констант скоростей $k_{пр}$ и $k_{обр}$ [см. уравнение (2.44)] меняется сравнительно мало. Колебание величины энергии активации для различных реакций в не очень больших пределах означает и сравнительно небольшое варьирование температурного коэффициента скоростей реакций, что отвечает правилу Вант-Гоффа. Из уравнения (2.48) следует также, что чем больше энергия активации, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции. С другой стороны, малое изменение энергии активации вызывает сильное изменение скорости процесса.

## 5.4. КАТАЛИЗ

**1. Основные понятия.** Вещество, которое увеличивает скорость реакции, само оставаясь по окончании реакции химически неизменным, называется *катализатором**. Например, добавление в качестве катализатора небольшого количества диоксида марганца $MnO_2$ к пероксиду водорода $H_2O_2$ вызывает его бурное разложение:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2$$

Катализатором может служить один из продуктов реакции *(автокатализ)*. Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах разнообразные вещества.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, т. е. равномерно ли он распределен в реакционном объеме, или образует самостоятельную фазу, различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно связано с каталитическим действием поверхности твердого тела (катализатора). В качестве катализатора при гетерогенном катализе часто применяют переходные металлы и их оксиды. Катализаторами при гомогенном катализе обычно служат кислоты, основания, соли и прежде всего соли *d*-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.). Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Так, на оксиде алюминия при

* Термин «катализ» ввел шведский химик Берцелиус (1836 г.).



350–360° С происходит дегидратация этанола, а в присутствии меди при 200–250° С – его дегидрирование:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2$$

В отсутствие катализатора обе реакции протекают параллельно.

Катализатор не влияет на истинное химическое равновесие, т. е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. В равной степени он ускоряет и прямую, и обратную реакции. Если повышение температуры не только увеличивает скорость процесса, но и смещает равновесие, то катализатор лишь изменяет время его достижения, оно тем меньше, чем активнее катализатор.

Наличие в зоне реакции посторонних веществ оказывает различное влияние на катализатор: одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи ослабляют или вообще прекращают. Вещества, усиливающие действие катализаторов, называются *промоторами*, или *активаторами*. Так, небольшая добавка сульфатов щелочных металлов в сотни раз повышает активность $V_2O_5$ – катализатора окисления $SO_2$ в $SO_3$.

Некоторые вещества в очень малых количествах способны снижать или даже полностью подавлять активность катализаторов (отравление катализаторов). Это так называемые *каталитические яды*. Например, кислород и его соединения, вызывают обратимое отравление железного катализатора при синтезе $NH_3$; активность этого катализатора восстанавливается под действием тщательно очищенной свежей смеси азота и водорода. Сера и ее соединения вызывают необратимое отравление катализатора при синтезе $NH_3$; воостановить его активность действием свежей смеси $N_2 + H_2$ не удается.

Активность катализатора очень зависит от методики его приготовления. Чем более пористой, неустойчивой и большой получается поверхность катализатора, тем выше его активность. При низкотемпературном режиме приготовления катализатора его частицы не могут перегруппировываться в устойчивые формы и катализатор получается высокоактивным.

**2. Элементы теории катализа.** Действие катализатора основано на том, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов и тем самым направляет процесс по новому реакционному пути. Сложные каталитические процессы протекают по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, но в любом случае должно соблюдаться термодинамическое условие $\Delta G < 0$ (конечно, не обязательно ускоряется именно тот процесс, для которого величина $\Delta G$ наиболее отрицательна). О промежуточных соединениях обычно судят по косвенным признакам, непосредст-

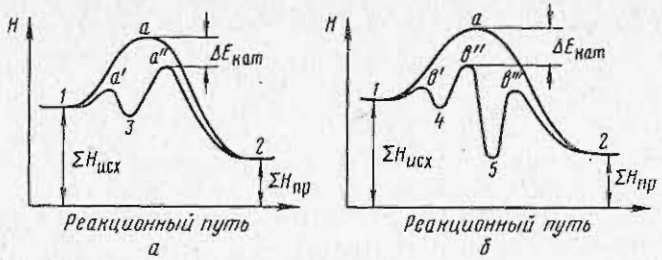



Рис. 2.16. Влияние катализатора на протекание реакции при гомогенном (а) и гетерогенном (*б*) катализе:

*1* – исходные вещества; *2* – конечные продукты; *3* – промежуточное соединение; *4* – адсорбированные исходные вещества; *5* – адсорбированные продукты реакции; *a'* – активный комплекс, состоящий из катализатора и одного из реагентов; *a''* – активный комплекс, состоящий из промежуточного соединения и другого реагента; *в'* – активные молекулы исходных веществ; *в''* – активный комплекс; *в'''* – десорбированные продукты

венно определить эти соединения удается лишь в редких случаях (например, путем спектрального анализа). Действие катализатора в основном объясняется тем, что он, меняя механизм процесса, снижает энергию активации.

На рис. 2.16 схематически показано изменение энергии реакционной системы при бескаталитическом и каталитическом путях реакции. Снижение энергии активации в присутствии катализаторов $\Delta E_{кат}$ тем значительнее, чем активнее катализатор. Так, энергия активации реакции $2HI = H_2 + I_2$ снижается при введении в систему золота со 184 до 105 кДж, а в присутствии более активного катализатора – платины – до 69 кДж.

Разберем механизм действия катализаторов.

Установлено, что в условиях гомогенных реакций катализатор образует в той же фазе промежуточные реакционноспособные продукты. Гомогенная реакция, медленно протекающая в отсутствие катализатора

$$A + B = AB$$

с участием катализатора K происходит в две быстро протекающие стадии

$$A + K = AK$$

$$AK + B = AB + K$$

В результате этих стадий последовательно образуются частицы промежуточного соединения AK (затем активный комплекс ABK) и конечные продукты с регенерацией катализатора. Примером такого катализа может служить реакция разложения уксусного



альдегида в газовой фазе, ускоряемая в присутствии паров иода:

без катализатора

$$CH_3CHO(г) = CH_4(г) + CO(г);\ E = 190\ кДж$$

с участием катализатора

$$CH_3CHO + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI + CO$$

$$\Delta E_{кат} = 54\ кДж$$

$$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$$

При введении катализатора реакция ускоряется в $10^5$ раз.

Величина $\Delta E_{кат}$ – это разность между энтальпией образования активированного комплекса, содержащего катализатор (точка *a''*, см. рис. 2.16*а*), и энтальпией образования активированного комплекса, в состав которого входят только исходные вещества (точка *a*).

Катализ окислительно-восстановительных реакций, катализируемых ионами *d*-элементов, осуществляется за счет попеременного окисления и восстановления иона *d*-элемента. Например, при окислении оксалат-ионов $(COO)_2^{2-}$ хлором в присутствии $Mn^{2+}$, который окисляется хлором до $Mn^{3+}$ и далее служит катализатором, происходят реакции:

$$Mn^{3+} + (COO)_2^{2-} \longrightarrow Mn(COO)_2^{+}\ (промежуточный\ продукт)$$

$$Mn(COO)_2^{+} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + \cdot COO^-$$

$$\cdot COO^- + Cl_2 \longrightarrow CO_2 + \cdot Cl^0 + Cl^-$$

$$\cdot Cl^0 + Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+} + Cl^-$$

или суммарно $Cl_2^0 + (COO)_2^{2-} \xrightarrow{Mn^{3+}} 2CO_2 + 2Cl^-$

Более сложен механизм гетерогенного катализа. В этом случае существенную роль играет поглощение поверхностью катализатора реагирующих частиц. Процесс протекает также в несколько стадий. Начальными стадиями являются диффузия частиц исходных реагентов к катализатору и адсорбция (поглощение) частиц его поверхностью (*активированная адсорбция*). Последний процесс вызывает сближение реагирующих молекул и повышение их химической активности, при этом под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется электронная структура молекул и, как следствие, понижается активационный барьер. Далее на катализаторе осуществляется химическое взаимодействие и продукты в результате диффузии переходят с поверхности катализатора в объем реакционной системы.

Наиболее медленная из указанных стадий определяет скорость процесса в целом.

Путь протекания гетерогенного каталитического процесса схематически изображен на рис. 2.16*б*.

Адсорбция на катализаторе исходных веществ, протекание которой требует энергии активации, отвечающей возрастанию энтальпии на участке $1-a$, приводит к энергетическому уровню 4. На катализаторе образуется активный комплекс (процесс $4-a''$). Затем образуются продукты реакции (процесс $a''-5$), также адсорбированные на катализаторе, которые покидают поверхность катализатора (десорбции отвечает участок кривой $5-a'''-2$).

Таким образом, и в гетерогенном катализе ускоряющее действие катализатора связано с тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, что приводит к снижению энергии активации.

Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных участках катализатора (*активные центры*). Активные центры составляют весьма небольшую долю всей поверхности катализатора. Это подтверждается действием каталитических ядов, блокирующих активные центры: ничтожное количество их уменьшает активность катализатора или «выводит из строя» большие его массы. Путем дозировки каталитического яда и измерения снижения каталитической активности можно даже определить число активных центров на поверхности катализатора.

Для увеличения поверхности катализатора, и тем самым, числа активных центров его тонко измельчают. Чтобы частицы катализатора не уносились потоком реагентов и не создавали большого сопротивления прохождению газообразной реакционной смеси, его наносят (осаждают) на инертный носитель с развитой поверхностью (силикагель, асбест, пемза и т. д.).

Активность катализаторов обусловливается не только наличием активных центров, но и их числом и характером расположения. Чем больше геометрическое соответствие между расположением атомов в молекулах исходных веществ и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем активнее катализатор. Геометрическое соответствие проявляется в близости значений межатомных расстояний в кристаллической решетке катализатора и молекулах реагентов, а также в сходном расположении атомов в решетке и в молекулах, что обеспечивает интенсивное взаимодействие реагента с катализатором. Если число активных центров или же их расположение (по их рисунку или по расстояниям между ними) не соответствует структуре молекул реагирующих веществ, процесс ускоряться не будет. Роль промоторов сводится главным образом к «доукомплектованию» активных центров.

Вопрос о природе (строении) активных центров находится в стадии изучения и является предметом научных дискуссий. Еди-



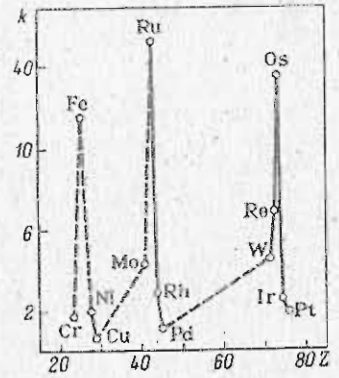



Рис. 2.17. Характер изменения каталитической активности $k$ в ряду некоторых $d$-элементов (для процесса разложения аммиака при 800° С и 101 кПа).
$Z$ – порядковый номер элемента

ной теории катализа, а поэтому и критерия подбора гетерогенных катализаторов, еще не разработано. Все же в представлениях о механизме катализа достигнуты большие успехи, позволившие выдвинуть некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций. Так, во многих случаях определяющим фактором в подборе катализаторов является положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. На рис. 2.17 представлены результаты изучения относительной каталитической активности металлов четвертого – шестого периодов в реакции разложения аммиака. Представленный график показывает периодичность изменения каталитических свойств с максимумами активности у железа и его аналогов у рутения и осмия.

## 5.5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Среди химических процессов очень распространены цепные реакции. Эти реакции вызываются свободными радикалами, под действием которых неактивные молекулы превращаются в активные. Теория цепных реакций создана трудами акад. Н. Н. Семенова, Хиншельвуда (Англия) и других ученых.

Различают два типа цепных реакций – протекающие с *неразветвленными* и с *разветвленными цепями*. Примером реакции первого типа служит фотохимический синтез хлороводорода. Формирование цепи начинается с образования радикалов *:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$$

Развитие цепи представляет собой чередующиеся процессы:

$$H_2 + Cl\cdot \longrightarrow HCl + H\cdot$$
$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$$
$$H_2 + Cl\cdot \longrightarrow HCl + H\cdot$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

* Под действием кванта света диссоциируют молекулы хлора, а не водорода (энергия диссоциации $Cl_2$ и $H_2$ составляет соответственно 243 и 436 кДж/моль).

Обрыв цепи происходит в результате реакции рекомбинации:

$$H\cdot + H\cdot \longrightarrow H_2$$

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$

Обобщим этот пример. Пусть за счет внешней энергии (свет, электрический разряд, нагревание, $\alpha$-, $\beta$- или $\gamma$-излучение, электронный удар) образуются свободные радикалы или атомы, обладающие ненасыщенными валентностями. Они взаимодействуют с исходными молекулами, причем в каждом процессе на стадии развития цепи снова образуется новая активная частица. Путем попеременного повторения одних и тех же элементарных процессов происходит распространение реакционной цепи. Ее длина может быть очень большой (в приведенном примере каждый поглощенный квант света вызывает образование до 100000 молекул HCl). Столкновение двух одинаковых радикалов при условии, что выделяющаяся при этом энергия может быть отдана третьему телу, приводит к обрыву цепи. Причиной обрыва цепи может служить не только рекомбинация свободных радикалов, но и захват их стенкой реакционного сосуда, взаимодействие радикала с примесями (если они не служат источником свободных радикалов), а также образование малоактивного радикала (обрыв в объеме).

Скорость цепной реакции очень чувствительна к наличию посторонних частиц и к форме сосуда. Так, при содержании в смеси хлора с водородом долей процента кислорода длина цепи уменьшается в сотни раз. Атом H, легко реагируя с $O_2$, образует малоактивный радикал $HO_2$, не способный вступать в реакцию с $H_2$, приводящую к регенерации атома водорода, $\Delta G^\circ > 0$, а радикалы $HO_2$ могут взаимодействовать между собой:

$$HO_2(г) + H_2(г) = H_2O_2(г) + H(г);\ \Delta G^\circ_{298} = 64\ кДж$$

$$HO_2(г) + HO_2(г) = H_2O_2(г) + O_2(г);\ \Delta G^\circ_{298} = -172\ кДж$$

Примерами процессов с неразветвленными цепями служат также реакции хлорирования углеводородов, в частности, метана, разложения органических соединений, например уксусного альдегида, полимеризации, например хлоропрена.

Процессы с разветвленными цепями отличаются от рассмотренных тем, что в них единичная реакция одного свободного радикала приводит к образованию более чем одного свободного радикала. Один из них продолжает цепь; а другой – начинают новую. Примером процессов этого типа является взаимодействие водорода с кислородом, которое при определенных условиях протекает так:

$$H_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\cdot OH$$

$$H_2 + \cdot OH \longrightarrow H_2O + \cdot H$$



$$\cdot H + O_2 \longrightarrow \cdot OH + O$$

$$\cdot OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H\cdot$$

$$O + H_2 \longrightarrow \cdot OH + \cdot H$$

. . . . . .

Образующиеся радикалы ·H и ·OH обеспечивают развитие неразветвленной цепи, а атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями, образует два добавочных радикала, вызывающих разветвление цепи – так получается огромное число свободных радикалов. Этим рассматриваемые реакции отличаются от процессов первого типа, в которых концентрации радикалов невелики. «Размножение» радикалов приводит к лавинообразному течению процесса, которое может вызвать взрыв. Однако и в этих процессах происходит обрыв цепей. Причем лишь в том случае, если темп разветвления опережает темп обрыва, скорость процесса бурно увеличивается.

Скорость разветвления цепи определяется числом столкновений реакционноспособных частиц с молекулами исходного вещества, т. е. пропорциональна концентрации вещества и объему сосуда. Общая скорость стадии обрыва цепи складывается из скорости этого процесса с участием частиц примесей (она пропорциональна концентрации последних) и скорости обрыва реакции вследствие соударений частиц со стенками (пропорциональна поверхности сосуда). Из этого следует, что при некоторых предельных (критических) условиях (давление, температура и др.) возможен внезапный переход от медленного течения процесса к взрыву. Чем меньше скорость разветвления цепи, тем менее резок этот переход. Для предотвращения взрывоподобного сгорания моторных топлив в них вводят антидетонаторы – тетраэтилсвинец и другие вещества. Они взаимодействуют с активными частицами (атомами и радикалами), в результате чего усиливается обрыв цепей и процесс сгорания топлива протекает спокойно.

# ГЛАВА 6

# РАСТВОРЫ

## 6.1. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ О РАСТВОРАХ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Если привести в соприкосновение два или несколько веществ, то можно получить новые соединения, либо неоднородную смесь, которую можно вновь разделить на исходные составные части с

помощью механических или простых физических методов, либо, наконец, однородную систему. В первом случае протекает химическая реакция, во втором – механический процесс, причем образование смеси определяется лишь усилиями, приложенными при перемешивании. Третий же случай – процесс образования раствора – является промежуточным между химическим и механическим процессами. *Растворами* называют гомогенные однородные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности. Благодаря отсутствию у растворов постоянства состава и из-за неприменимости к ним законов стехиометрии растворы приближаются к механическим смесям. С химическими соединениями их роднит однородность, другим общим признаком являются довольно значительные объемные и энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения многих веществ.

Первые обширные работы по изучению растворов принадлежат М. В. Ломоносову. Им же была намечена программа исследования растворов, сохранившая актуальность и до настоящего времени.

Различают растворы *истинные* и *коллоидные* (точнее коллоидные системы). При образовании истинных растворов соединения распадаются на частицы размером $10^{-7}-10^{-8}$ см, т. е. растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Коллоидные растворы относятся к дисперсным * системам – гетерогенным системам, в которых частицы одного вещества (дисперсная фаза) равномерно распределены в другом (дисперсионная среда). Размер частиц в дисперсных системах лежит в пределах от $10^{-7}$ см до $10^{-3}$ см (и даже более). Коллоидные растворы – это высокодисперсные ультрамикрогетерогенные системы (радиус частиц $10^{-7}-10^{-5}$ см). Большое распространение в природе, технике и быту имеют микрогетерогенные системы (размер частиц $10^{-5}-10^{-3}$ см) и грубодисперсные системы (размер частиц более $10^{-3}$ см). В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды эти системы существуют в виде суспензий (твердые частицы в жидкостях, например взвесь частиц глины в воде), эмульсий (в жидкости частицы другой нерастворимой жидкости, например молоко), аэрозолей (твердые или жидкие частицы в газе, например дым и туман). Дисперсные системы представляют собой объект изучения коллоидной химии.

Растворы бывают газообразными (газовые смеси), жидкими и твердыми. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода – наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам относятся многие металлические сплавы.

Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как в них создаются весьма благоприятные условия для перемещения молекул и тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Эти понятия условны. Если одним из составляющих

* Слово «дисперсный» происходит от латинского *dispergare* – рассеивать, раздроблять.



растворов веществ является жидкость, а другими – газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент, которого больше.

Наряду с температурой и давлением основным параметром состояния раствора является концентрация в нем растворенного вещества.

*Концентрация* – это отношение массы растворенного вещества к объему раствора (*массовая концентрация*) или отношение количества вещества к объему раствора (*молярная концентрация*). Единицами этих концентраций служат соответственно г/л и моль/л. В аналитической практике используются также *нормальная*, или *эквивалентная концентрация*, равная отношению количества эквивалента вещества к объему раствора. Единицей этой концентрации является моль/л.

Молярную и нормальную концентрации обычно обозначают символами соответственно *М* и н. и записывают, например, так: 0,1 *М* (т. е. 0,1 моль/л) и 0,1 н. (т. е. 0,1 моль/л). Для таких величин приняты названия соответственно *молярность раствора* и *нормальность раствора*.

Концентрация – это один из способов выражения состава раствора. Кроме того состав раствора выражают через безразмерные относительные величины – *доли*. *Объемная доля* – отношение объема растворенного вещества к объему раствора; *массовая доля* – отношение массы растворенного вещества к объему раствора; *мольная доля* – отношение количества растворенного вещества (число молей) к суммарному количеству всех компонентов раствора. Эти величины выражают в долях единицы или в процентах.

Существуют и другие способы выражения состава раствора. В частности, концентрацию вещества в растворах, используемых для титрования, часто представляют с помощью *титра* – число грамм растворенного вещества в 1 мл раствора. В термодинамике часто используют моляльную концентрацию и моляльность раствора. *Моляльная концентрация* – это число моль растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя; безразмерная величина, численно равная моляльной концентрации, называется *моляльностью* раствора, ее обозначают символом *m*.

## 6.2. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

**1. Термодинамические факторы процесса растворения.** Идеальные растворы. В результате изменения структуры веществ при переходе их из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывают, в частности, тепловые $\Delta H$ и объемные $\Delta V$ эффекты растворения. Так, объем раствора, об-

разующегося при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды, оказывается равным не 2 л, а 1,93 л (25 °С). В данном случае уменьшение объема (на 3,5%) обусловлено в основном возникновением водородных связей между гидроксильными группами молекул спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур воды.

Если процесс растворения протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с термодинамическим уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Если же растворение является экзотермическим процессом ($\Delta H < 0$), то в соответствии с приведенным выше уравнением возможны два варианта: $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Первый вероятнее, но часто реализуется и второй, так как в силу специфичности взаимодействия в растворе чем больше $\Delta H$, тем более должна быть упорядочена структура раствора.

При растворении всегда происходит взаимодействие растворенного вещества с растворителем, называемое *сольватацией*. Более точно сольватацией следует считать переход вещества из стандартного газообразного состояния в стандартное растворенное состояние. Теплоту процесса растворения можно рассматривать как сумму теплот соответствующего фазового перехода (ф. п.) растворяемого вещества и сольватации:

$$\Delta H_р = \Delta H_{ф.п.} + \Delta H_{сольв.} \qquad (2.51)$$

Аналогично изменение энтропии при растворении равно:

$$\Delta S_р = \Delta S_{ф.п.} + \Delta S_{сольв.} \qquad (2.52)$$

Для частного случая растворения кристаллических веществ в жидкостях первое слагаемое в этих уравнениях соответствует процессу разрушения кристаллической решетки, поэтому $\Delta H_{ф.п.} > 0$ и $\Delta S_{ф.п.} > 0$. Сольватация является процессом экзотермическим ($\Delta H_{сольв} < 0$), поэтому теплота растворения (сумма $\Delta H_{ф.п.}$ и $\Delta H_{сольв.}$), может иметь различный знак. Сольватация означает упорядочение состояния системы (происходит ориентация частиц), следовательно, $\Delta S_{сольв.} < 0$. По абсолютной величине $\Delta S_{сольв.}$ обычно невелико, поэтому растворение, как правило, сопровождается возрастанием энтропии.

При смешении жидкостей, молекулы которых неполярны и сходны между собой по структуре и химическим связям, тепловые и объемные изменения очень малы. Например, для процесса образования раствора толуола и бензола $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$. Если при образовании раствора двух жидкостей происходит лишь хаотическое распределение частиц без межчастичного взаимодействия, то теплота смешения равна нулю, а энтропия меняется лишь в результате изменения концентрации компонентов.

Смеси, процесс образования которых не сопровождается тепловыми и объемными эффектами, т. е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, назы-



ваются *идеальными растворами*. Иногда для выражения этой особенности идеальных растворов говорят, что для них энтальпия и объем аддитивны. (Для идеальных растворов в отличие от реальных вполне строго выполняются рассматриваемые далее термодинамические соотношения: закон Рауля и др. Это более существенная особенность, чем выполнение соотношений $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$: $\Delta H$ и $\Delta V$ могут быть близким к нулю и для растворов, далеких от идеальности.) Понятие об идеальном растворе – воображаемое; реальные растворы могут быть только более или менее близки к идеальным.

Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь его концентрацией. По некоторым свойствам к идеальным растворам близки бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворенного вещества из-за их разобщенности.

Если агрегатное состояние компонентов и их смеси неодинаково, то процесс образования идеального раствора уже не будет ни изоэнтальпийным, ни изохорным. Очевидно, в этом случае

$$\Delta H_р = \Delta H_{ф.п.} \text{ и } \Delta V_р = \Delta V_{ф.п.}$$

Так, при растворении твердого нафталина в жидком бензоле

$$\Delta H_р \approx \Delta H_{пл} \text{ и } \Delta V_р \approx \Delta V_{пл},$$

т. е. наблюдаются эффекты, близкие к тем, которые отвечают плавлению нафталина – переходу в состояние жидкости (переохлажденной, если температура раствора ниже т. пл. нафталина).

**2. Растворимость.** Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.

При внесении растворяемого вещества в растворитель процесс растворения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и раствор остается *ненасыщенным*, т. е. в раствор может переходить еще некоторое количество вещества. Когда энтальпийный и энтропийный факторы процесса станут одинаковыми, т. е. $\Delta G = 0$, система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится *насыщенным*, в такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ.

Можно получить и *пересыщенный* раствор, т. е. такой, концентрация вещества в котором выше концентрации вещества в насыщенном растворе (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы можно приготовить осторожным и медлен-

ным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов, например, солей $Na_2S_2O_3$ и $CH_3COONa$. Пересыщенный раствор представляет собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии ($\Delta G > 0$). Встряхивание или внесение в него кристаллов того же вещества, которое находится в растворе, или другого, например изоморфного с ним, вызывает кристаллизацию, происходит выделение избытка растворенного вещества и раствор становится насыщенным. Таким образом, система переходит в состояние истинного равновесия, что сопровождается убылью энергии Гиббса.

Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.

Растворимость – наиболее изученное свойство растворов. Для различных веществ она колеблется в значительных пределах. В табл. 2.7 указана растворимость некоторых веществ в одном растворителе (в воде), а в табл. 2.8 – растворимость одного вещества (иодида калия) в различных растворителях.

Абсолютно нерастворимых веществ нет. Даже серебро и золото растворимы в воде, однако их растворимость крайне незначительна.

Если ввести в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, растворимое в них вещество, то оно распределится между этими жидкостями так, что при данных температуре и давлении отношение его концентраций в этих растворителях $c_1$ и $c_2$ остается неизменным (независимо от общего количества распределенного вещества), т. е.

$$c_1/c_2 = K. \qquad (2.53)$$

*Таблица 2.7 Растворимость некоторых веществ в воде при 20 °С*

| Вещество | Растворимость, г на 100 г $H_2O$ | Вещество | Растворимость, г на 100 г $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{12}O_6$ (глюкоза) | 200 | $CaCO_3$ | 0,0013 |
| NaCl | 36 | AgI | 0,00000013 |
| $H_3BO_3$ | 5 | | |

*Таблица 2.8. Растворимость иодида калия в различных растворителях при 20 °С*

| Растворитель | Растворимость, % (масс.) | Растворитель | Растворимость % (масс.) |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 59,8 | $CH_3NO_2$ | 0,307 |
| $NH_3$(ж) | 64,5 | $n$-$C_4H_9OH$ | 0,20 |
| $C_2H_6O_2$ (этиленгликоль) | 33,01 | $C_6H_5CN$ | 0,05 |
| $CH_3OH$ | 14,97 | $C_6H_5NO_2$ | 0,00016 |
| $CH_3COCH_3$ | 1,302 | $CH_3COOC_2H_5$ | 0,00012 |



Константа равновесия $K$ в данном случае называется *коэффициентом распределения*, а соотношение (2.53) представляет собой *закон распределения* *. Соотношение (2.53) можно рассматривать как пример применения уравнения (2.28). На законе распределения основана широко применяемая в промышленности экстракция – процесс извлечения вещества из раствора в слой другой, не смешивающейся с раствором жидкости (экстрагента).

Растворимость определяется тремя факторами: природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и др.).

3. Некоторые закономерности растворимости веществ различной природы. До настоящего времени нет теории, с помощью которой можно предсказывать и вычислять растворимость. Это объясняется сложностью взаимодействия частиц в растворе, а также отсутствием общей теории жидкого состояния. Тем не менее многие наблюдаемые зависимости, связанные с растворимостью, можно объяснить.

Известно, что силы, действующие между ковалентными молекулами, обычно неспецифичны и для малополярных молекул невелики. В смеси двух жидкостей А и В, состоящих из молекул с малополярными ковалентными связями, энергия взаимодействия частиц А и В существенно не отличается от энергии взаимодействия между частицами А и А или частицами В и В. Поэтому различные жидкие вещества с ковалентной связью в молекулах обычно неограниченно растворяются друг в друге. По этой же причине молекулярные кристаллы также хорошо растворяются в таких жидкостях. Например, растворимость толуола в бензоле не ограничена, а кристаллический нафталин хорошо растворим в неполярных жидкостях.

Из сказанного становится понятной справедливость старинного, найденного из многовекового опыта правила: «подобное растворяется в подобном».

Наоборот, если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В больше, чем А и В, то одинаковые молекулы одного и того же компонента будут связываться между собой и растворимость А в В понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора, например, полярный хлороводород мало растворим в неполярном бензоле. Этим же объясняется небольшая растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например в воде. Молекулы $H_2O$ в жидкой воде связаны друг с другом сильными водородными связями, поэтому притяжение неполярных молекул к

* Уравнение (2.53) справедливо при условии одинакового молекулярного состава растворенного вещества в обеих фазах (должны отсутствовать как диссоциация, так и ассоциация молекул).

молекулам воды меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу.

Очень высокая растворимость веществ часто обусловлена образованием с растворителем водородных или донорно-акцепторных связей. Например, водородные связи образуются при растворении этилового спирта в воде, а донорно-акцепторные связи – при растворении AgCl в жидком аммиаке (практически не растворимый в воде AgCl хорошо растворим в жидком аммиаке).

Растворимость солей в воде определяется разностью между энергией кристаллической решетки соли и энергией гидратации ионов. Это малая разность двух больших величин пока не может быть рассчитана теоретически с хорошей точностью. Поэтому химику-неорганику приходится руководствоваться эмпирическими закономерностями. Так, почти все соли щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Хорошо растворимы нитраты, галогениды (кроме галогенидов серебра, ртути, свинца и таллия) и сульфаты (кроме сульфатов щелочноземельных металлов и свинца). Для переходных металлов характерна небольшая растворимость их сульфидов, фосфатов, карбонатов и некоторых других солей, а также их гидроксидов.

Для сходных веществ (например, для малополярных газов) растворимость обычно закономерно уменьшается с увеличением эндотермичности теплового эффекта процесса растворения (рис. 2.18).

Установлен ряд закономерностей, характеризующих влияние природы растворителя на растворимость. К их числу относится *правило Семенченко:* растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных в порядке возрастания энергии межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает такому растворителю, взаимодействие молекул которого близко к взаимодействию молекул растворенного вещества. Это правило иллюстрирует рис. 2.19 (иногда создается впечатление несправедливости правила Семенченко, когда экспериментально удается получить только часть кривой, аналогичной представленной на рис. 2.19).

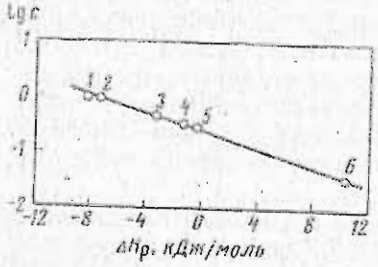
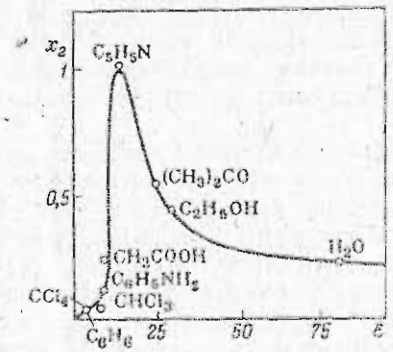



Рис. 2.18. Взаимосвязь между теплотой растворения $\Delta H_р$ и растворимостью газов $c$ в $C_2H_5OH$ при 25° С:
*1* – He; *2* – Ne; *3* – $N_2$; *4* – CO; *5* – Ar; *6* – $CO_2$





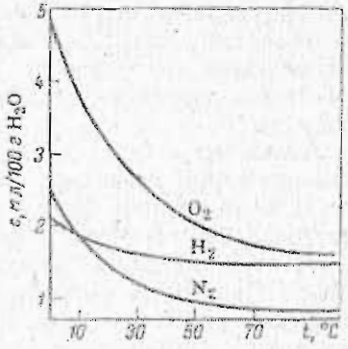




Рис. 2.19. Зависимость растворимости резорцина от диэлектрической проницаемости растворителя при 30° С
$x_2$ – мольная доля резорцина; на кривой у каждой экспериментальной точки указана химическая формула растворителя

Рис. 2.20. Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры

Правило Семенченко не является строгим. При условии химического взаимодействия между компонентами растворимость резко увеличивается (экспериментальные точки оказываются над кривой, аналогичной на рис. 2.19).

*4.* Влияние на растворимость внешних условий. Поскольку растворимость характеризует истинное равновесие, для определения влияния температуры и давления на растворимость можно воспользоваться принципом Ле Шателье: характер влияния $T$ и $p$ определяется соответственно знаком теплового и объемного эффектов процесса растворения $\Delta H_р$ и $\Delta V_р$, а степень этого влияния – абсолютным значением этих эффектов.

Растворимость газов в жидкостях. Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул). Поэтому согласно принципу Ле Шателье при повышении температуры растворимость газов понижается (рис. 2.20). Однако известны случаи, когда нагревание вызывает увеличение растворимости газов, например при растворении благородных газов в некоторых органических растворителях.

Так как при растворении газообразных веществ в жидкости объем системы уменьшается, $\Delta V < 0$, то рост давления способствует увеличению растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается *законом Генри* (1802 г.): **растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его давлению.**

При растворении смеси газов растворимость каждого из них

пропорциональна его парциальному давлению. Например, в воде растворяется столько же кислорода из воздуха, сколько бы его растворялось при контакте воды с чистым кислородом, находящимся под давлением 21 кПа (парциальное давление кислорода в воздухе).

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и в отсутствие химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем. В области низких и умеренных давлений растворимость газов всегда растет с повышением давления (рис. 2.21*а*). При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума (рис. 2.21*б*). Это обусловлено тем, что изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа при очень высоких давлениях становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

Применительно к процессу растворения газа при небольших давлениях закон Генри можно сформулировать так: объем газа, растворяющегося при данной температуре в определенном количестве растворителя, не зависит от давления газа (это непосредственно следует из закона Бойля – Мариотта).

Растворимость жидкостей в жидкостях. При смешивании жидкостей, между молекулами которых проявляются различной силы взаимодействия, возможны три варианта растворимости: а) неограниченная растворимость, б) ограниченная растворимость, в) практически полная нерастворимость.

Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, в системе вода – анилин (рис. 2.22). Кривая на рис. 2.22 разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная площадь – это область существования гетерогенной системы, т. е. расслаивания жидкой системы. Так, 50%-ная смесь анилин – вода при 160 °С расслаивается на два взаимно насыщенных раствора (точки *c* и *d* на кривой отвечают соответственно концентрации насыщенного раствора анилина в воде и воды в анилине при 160 °С). Температура, соответствующая точке *K*, – *критическая температура растворения*.

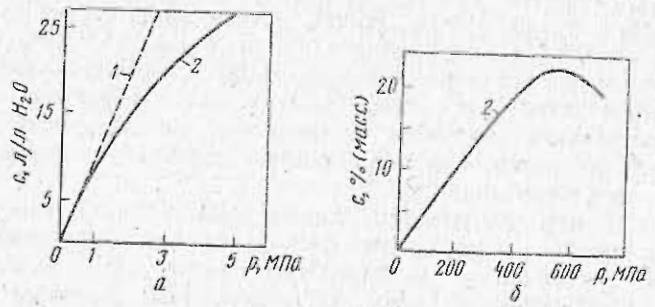



Рис. 2.21. Зависимость растворимости $CO_2$ в воде при 15° С (*а*) и $N_2$ в жидком диоксиде серы при 25° С (*б*) от давления:
*1* – по закону Генри; *2* – экспериментальные данные



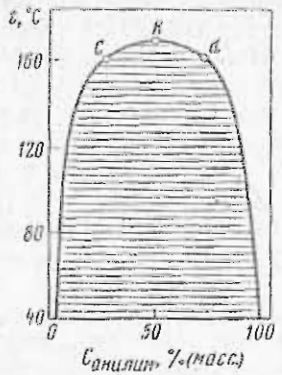



Рис. 2.22. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры

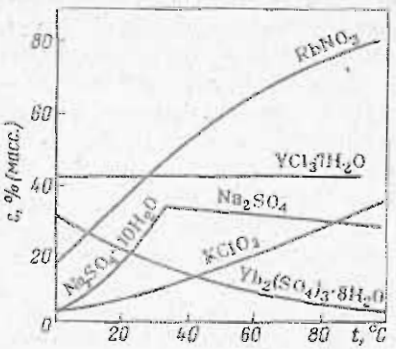



Рис. 2.23. Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры

Это та температура, начиная с которой имеет место неограниченная смешиваемость обоих компонентов. Рост взаимной растворимости с повышением температуры в данном случае обусловлен эндотермичностью процесса растворения.

На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку объемные эффекты растворения невелики.

Растворимость твердых веществ в жидкостях. На растворимости твердых веществ давление значительно не сказывается (так как $\Delta V_р \approx 0$). Влияние становится ощутимым лишь при очень высоких давлениях. Например, лишь при давлении порядка $10^9$ Па растворимость нитрата аммония в воде снижается ($\Delta V_р > 0$) почти вдвое.

Температура влияет на растворимость твердых веществ поразному, что определяется, как сказано выше, знаком и величиной теплового эффекта растворения. Температурную зависимость растворимости твердых веществ часто выражают графически в виде кривых растворимости (рис. 2.23). Растворимость нитрата рубидия $RbNO_3$ и хлората калия $KClO_3$ при нагревании от 0 до 100 °С увеличивается в несколько раз (процесс растворения протекает с поглощением теплоты). Для кристаллогидрата сульфата иттербия $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ теплота гидратации преобладает над теплотой разрушения кристаллической решетки и процесс растворения экзотермичен, поэтому растворимость

этого соединения с повышением температуры снижается. Растворимость кристаллогидрата хлорида иттрия $YCl_3 \cdot 7H_2O$ практически не зависит от температуры, что связано с почти нулевым тепловым эффектом его растворения. На кривой растворимости сульфата натрия имеется излом, соответствующий 32,4 °С. До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, выше ее – с безводной солью. Резкое изменение хода кривой растворимости сульфата натрия обусловлено значительной эндотермичностью процесса растворения кристаллогидрата и экзотермичностью растворения безводной соли.

**5. Влияние на растворимость посторонних веществ.** В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Так, растворимость газов в воде часто сильно уменьшается при внесении в воду солей или других растворимых в ней веществ. Например, в 1 г воды при 20 °С растворяется $\approx 3$ см$^3$ хлора, а в 1 г насыщенного раствора NaCl растворяется всего 0,3 см$^3$ хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Например, растворимость фенола в чистой воде больше, чем в солевом растворе. Эффект понижения растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из причин высаливания может быть сольватация солей, вызывающая уменьшение числа свободных молекул растворителя, а значит, и понижение растворяющей способности жидкости.

На растворимость электролитов очень сильно влияют добавки веществ, содержащих одноименные ионы (см. разд. 6.5.7).

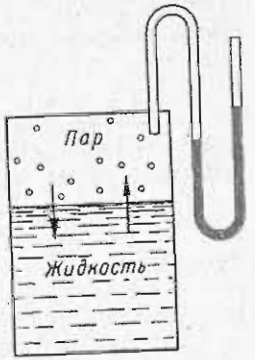
## 6.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это изменение обусловлено, с одной стороны, взаимодействием между компонентами и, с другой стороны, уменьшением концентрации молекул каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворяемого вещества, их количественный учет очень сложен.

Общие закономерности, характерные для процесса растворения и растворов, изучают на примере очень разбавленных растворов, при образовании которых тепловой и объемный эффекты пренебрежимо малы, т. е. $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$. В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние очень незначительно, а растворитель практически не меняет своих свойств. Разбавленные растворы приближаются к идеальным,



Рис. 2.24. Схема измерения давления насыщенного пара




свойства таких растворов описываются более простыми уравнениями.

При рассмотрении разбавленных растворов в данном разделе примем, что при изменении температуры из раствора выделяется (испаряется или кристаллизуется) только один компонент (растворитель) и что растворенное вещество не является электролитом.

**1. Давление пара над растворами.** В результате естественного процесса испарения над жидкостью образуется пар, давление которого можно измерить с помощью манометра (рис. 2.24). Эндотермический процесс испарения обратим: одновременно протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$). Равновесное состояние системы жидкость – пар при данной температуре характеризуется *давлением насыщенного пара*.

Представим себе, что в равновесную систему жидкость – пар введено нелетучее вещество* (его переход в паровую фазу невозможен). При образовании раствора концентрация жидкости-растворителя уменьшается, его мольная доля $x_1$ становится меньше единицы; это вызывает нарушение равновесия жидкость – пар. В соответствии с принципом Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить влияние воздействия, т. е. происходит конденсация пара. Это означает снижение давления пара. Таким образом, можно заключить, что давление пара над раствором $p_1$ меньше, чем над чистым растворителем $p_1^0$.

Понижение давления над раствором тем значительнее, чем больше вещества содержится в растворе или чем меньше мольная доля растворителя в растворе, т. е. давление насыщенного пара растворителя над раствором $p_1$ пропорционально мольной доле растворителя $x_1$:

$$p_1 = Kx_1. \qquad (2.54)$$

Физический смысл коэффициента пропорциональности $K$ в этом уравнении можно показать путем следующих рассуждений. В пределе, когда $x_1 = 1$, т. е. растворенного вещества нет,

* Нелетучим можно считать вещество, температура кипения которого примерно на 150 °С или более отличается от температуры кипения растворителя.

$p_1 = p_1^0$, т. е. $K = p_1^0$. Следовательно, это уравнение может быть записано так:

$$p_1 = p_1^0 x_1, \qquad (2.55)$$

т. е. **давление насыщенного пара растворителя над раствором равно произведению его давления над чистым растворителем на мольную долю растворителя** (*первый закон Рауля*, 1887 г.).

Уравнению (2.55) можно придать несколько иной вид. Так как $x_1 = 1 - x_2$ (где $x_2$ – мольная доля растворенного вещества), то

$$p_1 = p_1^0(1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2 \text{ или } p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$$

Разделив последнее равенство на $p_1^0$, получим

$$(p_1^0 - p_1)/p_1^0 = x_2. \qquad (2.56)$$

Следовательно, **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества** (другая формулировка первого закона Рауля, строго применимого для идеальных растворов неэлектролитов).

**2. Температуры кипения и отвердевания растворов.** В прямой зависимости от давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению (так, при 101 кПа температура кипения воды равна 100 °С, бензола 80 °С).

Понижение давления пара растворителя в результате растворения в нем вещества означает необходимость повышения температуры кипения раствора для восстановления нарушенного равновесия жидкость – пар. Тогда давление насыщенного пара будет доведено до первоначального, например атмосферного. Таким образом, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.

С понижением давления пара над раствором связана более низкая температура отвердевания раствора, чем у чистого растворителя (температура отвердевания – это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой). Температура отвердевания раствора отвечает выделению из него первого кристалла твердой фазы – кристаллического растворителя (выделение в виде кристаллов даже малого количества растворителя приведет к уменьшению мольной доли растворителя в растворе).

Здесь употреблен термин «отвердевание» в смысле «начало замерзания» вместо часто применяемого в подобном изложении термина «замерзание». Замерзание означает полное затвердевание раствора, которое достигается при гораздо более низкой температуре, чем начало замерзания.



Так как для разбавленных растворов понижение давления пара растворителя пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорциональны концентрации растворенного вещества. В выражении данной зависимости (в отличие от закона Рауля) концентрацию принято указывать через моляльность $m$. Таким образом,

$$\Delta T_{кип} = Em, \qquad (2.57)$$

$$\Delta T_{отв} = Km. \qquad (2.58)$$

Коэффициенты пропорциональности $E$ и $K$ называются соответственно *эбулиоскопической* и *криоскопической постоянной*. Для определения этих постоянных использовать тот же прием, который позволяет выяснить физический смысл константы уравнения (2.54), здесь не представляется возможным. Действительно, хотя математически $E = \Delta T_{кип}$ и $K = \Delta T_{отв}$ при $m = 1$, однако при моляльности $m = 1$ раствор столь далек от большого разбавления (в одномоляльном растворе 342 г тростникового сахара приходится на 1 л воды!), что соотношения (2.57) и (2.58) становятся несправедливыми. Чтобы найти численные значения $E$ и $K$, результаты измерения температуры кипения и начала замерзания очень разбавленных растворов следует экстраполировать на концентрацию растворенного вещества, равную 1 моль/кг $H_2O$. Таким образом, $E$ и $K$ являются экстраполяционными постоянными.

Постоянные $E$ и $K$ не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель *. Значения постоянных $E$ и $K$ для некоторых растворителей приведены в табл. 2.9.

Поскольку $\Delta T_{кип}$ и $\Delta T_{отв}$ изменяются пропорционально числу молей растворенного вещества, а каждый моль содержит одина-

*Таблица 2.9. Эбулиоскопические E и криоскопические K постоянные некоторых растворителей*

| Растворитель | $E$ | $K$ | Растворитель | $E$ | $K$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Вода | 0,516 | 1,86 | Уксусная кислота | 3,1 | 3,9 |
| Бензол | 2,57 | 5,12 | Нитробензол | 5,27 | 6,9 |

* Можно показать, что

$$E = \frac{R(T^\circ_{кип})_1^2}{1000(\Delta H^\circ_{пар})_1/M_1} \text{ и } K = \frac{R(T^\circ_{отв})_1^2}{1000(\Delta H^\circ_{отв})_1/M_1}$$

где $M_1$ – мольная масса растворителя; величины с индексом $^\circ$ соответствуют $p = 101$ кПа. Таким образом, в эти уравнения входят только характеристики растворителя.

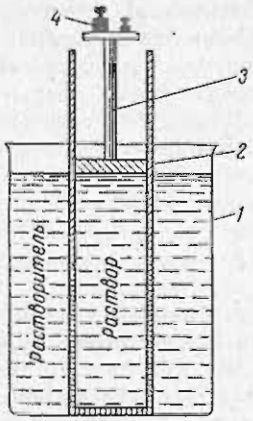



Рис. 2.25. Схема опыта, поясняющего осмотическое давление:
*1* – сосуд с растворителем; *2* – сосуд с раствором; *3* – поршень; *4* – груз

ковое число молекул ($6{,}022 \cdot 10^{23}$), то эти характеристики раствора зависят только от числа частиц растворенного вещества. Отсюда следует, что повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания раствора пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы (*второй закон Рауля*).

3. Осмотическое давление. Представим себе, что в сосуд *1* (рис. 2.25) с чистым растворителем опущен цилиндр *2* с раствором. Нижняя половина цилиндра изготовлена из материала, проницаемого для растворителя, но не пропускающего частицы растворенного вещества (полупроницаемая перегородка) *. В цилиндре перемещается поршень *3*. Таким образом, имеется неравновесная система: мольная доля растворителя в сосуде *1* $x = 1$, в растворе $x < 1$. Поэтому в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя переходят в цилиндр с раствором (обратный переход растворенного вещества исключен).

Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называют *осмосом*.

В результате осмоса объем жидкости в цилиндре увеличится и поршень *3* поднимется. Чтобы предотвратить возрастание объема раствора и остановить осмос, необходимо оказать внешнее давление на раствор. Внешнее давление вызывает процесс *обратного осмоса* – выход растворителя из раствора. При определенной нагрузке на поршень наступит динамическое равновесие между скоростями обоих процессов.

Гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, называется *осмотическим давлением*.

Изучение осмотического давления разбавленных растворов показало, что оно не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально молярной концентрации растворенного

* В качестве полупроницаемых перегородок для водных растворов применяют пленки растительного или животного происхождения, а также искусственные полимерные пленки (целлофан и др.). Прочные сосуды с полупроницаемыми стенками получают из неглазурованной керамики, поры которой заполнены осадком $Cu_2[Fe(CN)_6]$.



вещества *c* и абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной *R*. Таким образом,

$$p_{осм} = cRT \quad \text{или} \quad p_{осм}V = nRT \tag{2.59}$$

(во второй формуле концентрация *c* выражена числом молей *n* растворенного вещества в единице объема *V*).

Второе уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, что позволило голландскому физикохимику Вант-Гоффу (1887 г.) прийти к выводу, что осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (*закон Вант-Гоффа*).

Осмотические явления широко распространены в природе. В технике используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

4. Определение молекулярной массы растворенного вещества. Соотношения (2.56) – (2.59) лежат в основе четырех методов определения относительной молекулярной массы, так как она численно равна мольной массе, входящей в эти уравнения.

Уравнение (2.56) можно записать так:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2}, \tag{2.60}$$

где *g* – масса; *M* – молекулярная масса; индексы *1* и *2* относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Отсюда можно определить молекулярную массу растворенного вещества, зная его навеску и навеску растворителя, молекулярную массу растворителя, и измерив при данной температуре давления насыщенного пара над раствором $p_1$ и чистого растворителя $p_1^0$ (последнюю величину можно найти в справочнике).

Выразим согласно определению моляльность раствора

$$m = \frac{g_2/M_2}{g_1/1000}$$

и введем это выражение в (2.57) и (2.58), после преобразования получим

$$M_2 = \frac{Eg_2 \cdot 1000}{\Delta T_{кип} g_1} \quad (2.61) \quad \text{и} \quad M_2 = \frac{Kg_2 \cdot 1000}{\Delta T_{отв} g_1} \quad (2.62)$$

Эти уравнения позволяют определить молекулярную массу вещества по результатам измерения повышения температуры кипе-

ния и понижения температуры отвердевания разбавленного раствора этого вещества.

Наконец, молекулярную массу вещества можно определить, измерив осмотическое давление раствора. Расчет проводят по формуле

$$M_2 = g_2RT/(p_{осм}V). \qquad (2.63)$$

На практике наиболее часто используют криоскопический метод определения молекулярных масс, основанный на зависимости (2.62). Он особенно удобен для изучения органических соединений. Исследуемое вещество обычно растворяют в бензоле и с помощью точного термометра (термометр Бекмана) определяют $\Delta T_{отв}$. Реже применяют эбулиоскопический метод, основанный на измерении $\Delta T_{кип}$.

## 6.4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Закономерности, описанные в разд. 6.3, в частности уравнения (2.56), (2.57), (2.58) и (2.59), справедливы лишь для очень разбавленных растворов нелетучих веществ при условии, что в растворе они не диссоциируют на ионы, т. е. являются неэлектролитами. Рассмотрим свойства растворов электролитов.

**1. Электропроводность растворов.** Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток. Величиной, характерной для данного раствора, является *удельная электропроводность* – электропроводность раствора объемом 1 $см^3$, заключенного между электродами площадью 1 $см^2$. Опытным путем обычно определяют не электропроводность, а электрическое сопротивление. Электропроводность является величиной, обратной сопротивлению:

$$\varkappa = 1/\rho,$$

где $\varkappa$ – удельная электропроводность; $\rho$ – удельное электрическое сопротивление.

При разбавлении раствора удельная электропроводность уменьшается, так как уменьшается концентрация электролита. Электропроводность раствора, содержащего один моль-эквивалент растворенного вещества, объем которого заключен между двумя параллельно расположенными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, называется *эквивалентной электропроводностью*. Очевидно, что эквивалентная электропроводность $\lambda$ равна

$$\lambda = \varkappa V_э, \qquad (2.64)$$

где $V_э$ – объем раствора, содержащего 1моль-эквивалент растворенного вещества (разбавление раствора).

В отличие от удельной эквивалентная электропроводность



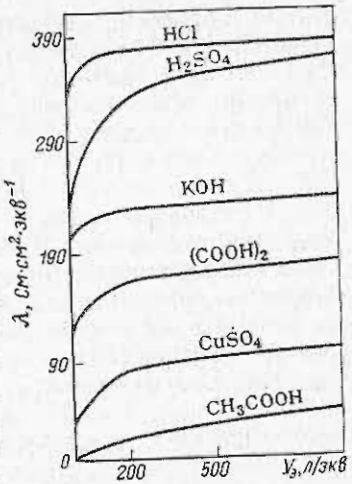



Рис. 2.26. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для водных растворов некоторых электролитов при 25° С

возрастает с уменьшением концентрации, стремясь к некоторому пределу (рис. 2.26).

**2. Основы теории электролитической диссоциации** *. В 1887 г. Вант-Гофф установил, что определенное экспериментально осмотическое давление в растворах электролитов (солей, кислот и оснований) превышает вычисленное по уравнению (2.59). Подобные отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям наблюдаются также для температуры кипения и температуры отвердевания растворов электролитов. По этой причине молекулярная масса, например, NaCl, определенная на основании криоскопических измерений, оказалась примерно равной 30 (действительная величина 58,6). Не зная, как можно объяснить эти отклонения, но стремясь приспособить уравнения, описывающие свойства растворов неэлектролитов, к растворам электролитов, Вант-Гофф ввел поправочный множитель $i$, названный *изотоническим коэффициентом* **. Подставляя коэффициент $i$ в уравнение для расчета осмотического давления и в выражения законов Рауля, получаем соотношения, пригодные для описания свойств разбавленных растворов всех веществ, в том числе и для растворов солей, кислот и оснований, причем для электролитов $i > 1$:

$$(p_1^0 - p_1)/p_1^0 = ix_2; \quad \Delta T_{кип} = iEm; \quad \Delta T_{отв} = iKm, \quad p_{осм} = ic_2RT.$$

Коэффициент $i$, физический смысл которого Вант-Гофф не выяснил, зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение $i$ одинаково во всех четырех приведенных уравнениях. Аррениус установил, что подобно закономерностям изменения эквивалентной электропроводности растворов солей, кислот и оснований коэффициент $i$ растет при разбавлении раствора.

Отмеченные выше отклонения свойств растворов, определенных экспериментально, от вычисленных нельзя объяснить ничем

---

* Рассмотренные в данном разделе закономерности строго применимы только к слабым электролитам (см. разд. 6.5.2).

** Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*.

иным, кроме как увеличением числа частиц растворенного вещества, т. е. диссоциацией молекул электролита в растворе на более мелкие частицы.

Установив, что значения коэффициента $i$, полученные по результатам измерения понижения температуры замерзания раствора, совпадают с рассчитанными на основании данных по электропроводности, т. е. выяснив, что растворы электролитов ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока, и в его отсутствие, Аррениус пришел к следующему выводу: диссоциация молекул растворенных электролитов на ионы происходит не под действием тока (как считали в то время), а уже в процессе растворения, независимо от того, пропускают через раствор электрический ток или нет. Такой распад молекул электролитов на ионы в среде растворителя получил название *электролитической диссоциации (или ионизации)*. В результате этого процесса в растворе увеличивается число частиц, поэтому коэффициент $i$ принимает значения больше единицы.

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием степени электролитической диссоциации (ионизации). *Степень электролитической диссоциации* $\alpha$ равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества. Величина $\alpha$ показывает долю молекул электролита, распавшихся на ионы.

Можно предположить, что эквивалентная электропроводность растворов электролитов пропорциональна степени электролитической диссоциации в растворе:

$$\lambda = K\alpha. \qquad (2.65)$$

Из рис. 2.26 следует, что при очень большом разбавлении электролиты полностью распадаются на ионы, т. е. в этих условиях $\alpha = 1$. Таким образом, воспользовавшись приемом, аналогичным приему для нахождения константы уравнения (2.54), приходим к выводу, что коэффициент пропорциональности $K$ равен эквивалентной электропроводности при очень большом (бесконечном) разбавлении $\lambda_\infty$, т. е. $K = \lambda_\infty$. Подставляя это значение $K$ в (2.65), получим

$$\alpha = \lambda/\lambda_\infty, \qquad (2.66)$$

т. е. степень электролитической диссоциации равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении раствора к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Удобно определять $\alpha$ также с помощью коэффициента $i$, который сравнительно легко измеряется эбулиоскопическим или криоскопическим методом.

Рассмотрим раствор, содержащий 1 моль электролита, т. е. $N_A$ молекул (число Авогадро). Если каждая из них распадается



на $m$ ионов, то при степени диссоциации $\alpha$ в растворе число образующихся ионов и число непродиссоциированных молекул составит соответственно:

$$N_A m\alpha \text{ и } N_A - N_A\alpha = N_A(1-\alpha).$$

Общее число частиц (молекул и ионов) после растворения равно

$$N_A m\alpha + N_A(1-\alpha).$$

Отношение этого числа к числу молекул растворенного вещества даст изотонический коэффициент:

$$i = \frac{N_A m\alpha + N_A(1-\alpha)}{N_A} = \frac{N_A[(m-1)\alpha + 1]}{N_A} = (m-1)\alpha + 1,$$

откуда

$$\alpha = (i-1)/(m-1). \qquad (2.67)$$

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на *сильные, слабые и средней силы*. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми – если $\alpha < 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения $\alpha$ относятся к децимолярному раствору (0,1 $M$). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации, о которых сказано ниже.

К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты ($HNO_3$, $H_2SO_4$, $HClO_4$, HCl, HBr, HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $H_2C_2O_4$, муравьиная HCOOH, сернистая $H_2SO_3$, фосфорная $H_3PO_4$ и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как $H_2S$, HCN, $H_2SiO_3$, $H_3BO_3$, гидроксиды многих $d$-элементов [$Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.], а также немногие соли [$HgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(SCN)_3$ и др.].

## 6.5. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диссоциация – обратимый процесс *, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов $K_nA_m$

$$K_nA_m \rightleftarrows nK^{a+} + mA^{b-}$$

* Исключение составляет диссоциация некоторых сильных электролитов; в частности галогенидов щелочных металлов. Диссоциация их в водном растворе практически необратима.

можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[K^{a+}]^n [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]} \qquad (2.68)$$

Константу равновесия данного процесса называют *константой диссоциации* (ионизации).

Уравнение закона действия масс (2.68) справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Ниже рассмотрено применение уравнения (2.68) для различных типов ионных равновесий.

**1. Равновесие в растворах слабых электролитов.** При растворении слабого электролита KA в растворе установится равновесие

$$KA \rightleftarrows K^+ + A^-$$

Применяя к нему закон действия масс, можно написать:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \qquad (2.69)$$

Если растворен 1 моль электролита, степень электролитической диссоциации которого равна $\alpha$, то число моль образовавшихся ионов $K^+$ и $A^-$ в единице объема (т. е. молярная концентрация) и число моль непродиссоциированного вещества KA в единице объема составит:

$$[K^+] = \alpha/V_m, \quad [A^-] = \alpha/V_m, \quad [KA] = (1-\alpha)/V_m,$$

где $V_m$ – объем раствора, содержащего 1 моль электролита; величина $V_m$ (разбавление) обратна молярной концентрации $c$.

Подставляя выражения для [KA], $[K^+]$, $[A^-]$ в уравнение (2.69), получим:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_m} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}, \qquad (2.70)$$

где $c$ – молярная концентрация электролита.

Соотношение (2.70) называется *законом разбавления* (Оствальд, 1888 г.). Оно выражает зависимость степени диссоциации от концентрации электролита. Если $\alpha \ll 1$, то согласно (2.70)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}. \qquad (2.71)$$

Величина $K$ зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы



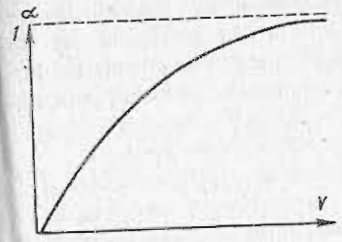



Рис. 2.27. Зависимость степени электролитической диссоциации от разбавления раствора

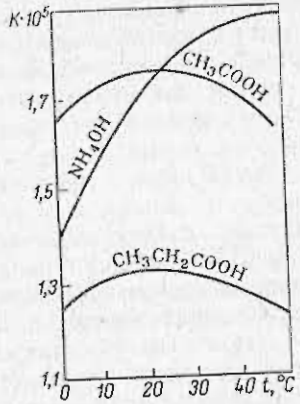



Рис. 2.28. Зависимость константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры

диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $CH_3COOH - CH_2ClCOOH - CHCl_2COOH - CCl_3COOH$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $c = 0{,}1$ моль/л согласно формуле (2.71) $\alpha < 3\%$, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Согласно (2.70) степень электролитической диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора растет. Так, для раствора, содержащего 1 моль $CH_3COOH$ в 1 л $H_2O$, $\alpha = 0{,}0038$ (0,38%), при 100-кратном разбавлении раствора $\alpha$ возрастает до 0,041 (4,1%), при 10000-кратном – до 0,306 (30,6%). Схематически эта зависимость представлена на рис. 2.27. При очень большом разбавлении $\alpha$ достигает предела.

Уравнению (2.70) можно придать иной вид, подставив в него значение $\alpha$ из уравнения (2.66):

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)V_m}. \qquad (2.72)$$

С помощью этого уравнения можно вычислить константу диссоциации на основании результатов измерений электропроводности.

Константа диссоциации является характерной величиной для данного электролита и растворителя и зависит лишь от температуры. Повышение температуры оказывает различное на нее влияние (рис. 2.28.). Для многих веществ константа диссоциации проходит через максимум. В соответствии с принципом Ле Шателье это объясняется переменой знака $\Delta H$ процесса диссоциации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул.

Как указано выше, на состояние равновесия электролитической диссоциации слабого электролита влияет его концентрация в растворе. Ионное равновесие можно сместить также изменением концентрации одного из находящихся в растворе ионов. Так, введение в систему

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

сильно диссоциирующей соли уксусной кислоты, например $CH_3COONa$, увеличивает концентрацию ионов $CH_3COO^-$, что вызывает значительный сдвиг равновесия диссоциации влево и понижение кислотности среды.

Подобным же образом уменьшается концентрация ионов $OH^-$ при введении в водный раствор аммиака какой-нибудь аммонийной соли. Таким образом, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает его диссоциацию.

**2. Растворы сильных электролитов.** Строго говоря, закон действия масс применим лишь к идеальным газам и идеальным растворам, поскольку он имеет статистическое обоснование, не учитывающее влияние силовых полей частиц. Опыт показывает, что этот закон применим и к разбавленным растворам слабых электролитов и неэлектролитов.

Даже для очень разбавленных растворов сильных электролитов уравнение (2.68) неприменимо, константа диссоциации, определенная с помощью вытекающих из (2.68) соотношений (2.70) и (2.72), зависит от концентрации, $K = f(c)$.

Поведение сильных электролитов в растворах не соответствует их полной ионизации, что обнаруживается экспериментально. Так, для растворов хлорида натрия, который полностью распадается на ионы, следовало бы ожидать, что изотонический коэффициент $i = 2$. Однако этого не наблюдается. Только в предельно разбавленных растворах NaCl значение $i$ приближается к двум. Эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов не остается постоянной при изменении концентрации, как этого можно ожидать при полной диссоциации, а увеличивается при разбавлении растворов.

Особенности поведения сильных электролитов обусловлены тем, что ионы в растворе взаимодействуют благодаря наличию значительных электростатических сил. Взаимодействие усиливается с ростом концентрации электролита в растворе, т. е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом каждый ион в растворе окружается противоположно заряженными ионами, а ионы одноименного знака отдаляются друг от друга. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов подобно их положению в кристаллах, но в более удаленных удруг от друга положениях. При этом ионы сольватируются, что также



отражается на их свойствах и свойствах растворителя. Такое взаимодействие ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя вызывает уменьшение скорости их движения в электрическом поле, что ведет к понижению электропроводности с увеличением концентрации.

В растворах сильных электролитов при повышенных концентрациях может происходить также ассоциация ионов. В водных растворах установлено образование сложных ионов, например $BaCl^+$, $AgCl_2^-$, $LiCl_2^-$. При разбавлении раствора эти частицы диссоциируют. Поэтому с повышением концентрации сильных электролитов в растворе даже при полной их диссоциации свойства раствора изменяются аналогично тому, как если бы уменьшалась степень диссоциации электролита.

Указанные изменения не связаны с изменением истинной степени диссоциации, как это имеет место у слабых электролитов, а обусловлены проявлением кажущейся степени диссоциации. Поэтому уравнение закона действия масс, выраженное через концентрации веществ, неприменимо для растворов сильных электролитов.

Закон действия масс становится справедливым для растворов любых концентраций при подстановке в него вместо аналитической (измеряемой) концентрации эффективной концентрации – *активности* (данное понятие введено американским ученым Г. Льюисом в 1907 г.).

Эта характеристика компонента, которая связана с другими термодинамическими величинами [$\Delta G$ и др., см. уравнения (2.31), (2.55) и др.] так же, как в идеальном растворе связана с ними концентрация. Иными словами, активность является условной концентрацией, при использовании которой законы, описывающие растворы, имеют одинаковую форму независимо от концентрации. Активность количественно отражает взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя.

Введение понятия об активности не раскрывает механизма процессов этих взаимодействий. Это лишь удобный прием, позволяющий определять свойства любых растворов. Активность $a$ связана с аналитической концентрацией $c$ уравнением

$$a = \gamma c, \tag{2.73}$$

где $\gamma$ – *коэффициент активности*.

Коэффициент активности характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов и вообще реальных растворов от идеальных растворов (понятие об активности применимо к растворам не только электролитов, но и любых других веществ).

Для предельно разбавленных растворов, в которых практически отсутствуют силы взаимодействия ионов из-за их отдаленности друг от друга, $a = c$, т. е. $\gamma = 1$.

*Таблица 2.10. Константы диссоциации некоторых соединений и ионов в воде при 25 °С*

| Соединение (ион) | $K$ | Соединение (ион) | $K$ |
|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ | $H_2CO_3$ | $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ |
| $HCN$ | $4{,}9 \cdot 10^{-10}$ | $H_2O_2$ | $2{,}4 \cdot 10^{-12}$ |
| $HCO_3^-$ | $4{,}7 \cdot 10^{-11}$ | $H_2S$ | $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ |
| $HF$ | $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ | $H_2SO_3$ | $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ |
| $HS^-$ | $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ | $NH_3 \cdot H_2O$ | $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ |
| $HSO_4^-$ | $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ | | |

Активность и коэффициент активности можно определить на основании экспериментальных данных (по повышению температуры кипения и понижению температуры отвердевания растворов, по давлению насыщенного пара над раствором и др.).

**3. Диссоциация кислот, оснований и солей в воде.** Кислоты диссоциируют в воде на катион водорода $H^+$ (точнее – катион гидроксония $H_3O^+$) и на анион. В табл. 2.10 приведены значения констант диссоциации (ионизации) некоторых электролитов в воде, в том числе кислот.

Максимальное число ионов водорода, образующихся из одной молекулы кислоты, определяет ее *основность*. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя один ион водорода за другим, и каждая ступень диссоциации характеризуется определенной константой диссоциации. Так, для ортофосфорной кислоты $H_3PO_4$ константы диссоциации каждой ступени при 25°С равны:

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}34 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[H^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}.$$

Первый ион водорода отрывается от молекулы легче, последующие все труднее, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка. Поэтому в не очень разбавленных растворах фосфорной кислоты ионов $PO_4^{3-}$ мало. Соотношения $K_1 > K_2 \ldots$ характерны и для других многоосновных кислот. Можно считать, что каждая последующая константа диссоциации ориентировочно меньше предыдущей в $10^5$ раз.

Способностью многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняется их склонность к образованию кислых солей.

Как уже было отмечено, константа диссоциации в отличие от степени диссоциации не меняется при разбавлении раствора. Поэтому она является важной характеристикой электролита.



Сила бескислородных кислот $H_n^+Э^{-n}$ зависит от радиуса иона элемента и его степени окисления, она увеличивается с ростом ионного радиуса и с уменьшением условного заряда иона $n$.

Сила кислородсодержащих кислот, формула которых имеет общий вид $Э^{+(2m+n)}O_m(OH)_n$, зависит как от природы элемента Э, так и от значений $m$ и $n$. Ввиду большой электроотрицательности атома кислорода он оттягивает электроны от связей O–H, и поэтому сила кислот увеличивается с ростом числа атомов кислорода $m$ и уменьшением $n$ – числа связей O–H. Кроме того, она растет с увеличением степени окисления элемента.

О закономерностях изменения силы кислородсодержащих кислот можно судить по значениям первой константы диссоциации этих кислот в водных растворах: $Cl(OH)$, т. е. $HOCl$, $B(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $Te(OH)_6$ ($m = 0$) являются слабыми кислотами (для них $K_1 < 10^{-8}$); $NO(OH)$, т. е. $HNO_2$, $SO(OH)_2$, т. е. $H_2SO_3$, $IO(OH)_5$, т. е. $H_5IO_6$ ($m = 1$) – значительно сильнее (для них $K_1 = 10^{-3} \div 10^{-2}$); $NO_2(OH)$, т. е. $HNO_3$, $SO_2(OH)_2$, т. е. $H_2SO_4$ ($m = 2$) – сильные кислоты.

Основания диссоциируют в воде с образованием гидроксид-ионов $OH^-$. Основания многозарядных катионов диссоциируют ступенчато, например:

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)^+ + OH^-$$

$$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + OH^-$$

$$Fe(OH)^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-$$

Этим объясняется способность оснований многовалентных металлов образовывать основные соли, например $Zn(OH)Cl$, $Cu_2(OH)_2CO_3$.

Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типу. Примером служит диссоциация гидроксида цинка:

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} Zn(OH)_2(H_2O)_2 \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

В кислой среде равновесие сдвигается влево, в щелочной – вправо. Это находится в соответствии с законом действия масс. Оба процесса приводят к образованию очень слабого электролита $H_2O$.

Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются *амфотерными*. К амфотерным электролитам относятся $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Ga(OH)_3$. $Cr(OH)_3$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ и многие др. Амфотерность проявляется и у соединений, содержащих большие атомы неметаллов, например у иодноватистой кислоты $HIO$.

Соли при электролитической диссоциации в воде образуют

катионы металлов или комплексные катионы и одноатомные или многоатомные анионы. Соли бывают *средние* [например $Ca_3(PO_4)_2$], *кислые* ($CaHPO_4$), *основные* [$Zn(OH)Cl$].

Кислые соли диссоциируют ступенчато, легко отщепляя вначале ионы металлов, а затем ионы водорода, например:

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_2^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

В последних двух ступенях равновесие сдвинуто влево, поэтому ионов $H^+$ в растворе очень мало.

4. **Диссоциация воды.** Закон действия масс применим для процесса диссоциации воды. Вода весьма незначительно, но все же диссоцирует на ионы:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-, \text{ или, точнее, } 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

(Для простоты записи вместо иона гидроксония далее будем указывать негидратированный ион $H^+$. Эта замена совершенно условна, так как протонов в воде не может быть, по расчетам один протон может появиться, если объем раствора равен $10^{76}$ л.) Следовательно, вода является типичным амфотерным электролитом, т. е. она может действовать в равной степени и как кислота, и как основание.

Запишем выражение для константы равновесия диссоциации воды, учитывая, что безразмерная относительная концентрация $H_2O$(ж) равна 1 (см. разд. 4.7.8):

$$K_w = [H^+][OH^-]. \qquad (2.74)$$

Данную константу равновесия, характеризующую произведение молярных концентраций ионов $H^+$ и $OH^-$, называют *ионным произведением воды* и обозначают $K_w$ или $K_{H_2O}$. Значение $K_w$ можно вычислить из $\Delta G^\circ$ реакции диссоциации воды по формуле (2.30):

$$\ln K_w = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{79,89 \cdot 1000}{8,314 \cdot 298,15} = -32,229 \text{ (при 25 °C)}$$

$$K_w = 1,007 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14}$$

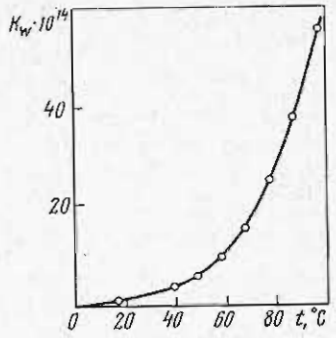
Увеличение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксид-ионов, и наоборот. Равновесие между ионами $H^+$ и $OH^-$ существует не только в воде, но и во всех водных растворах. Поэтому соотношение (2.74) может характеризовать кислотность и основность различных сред.

Для процесса

$$H^+(р) + OH^-(р) = H_2O(ж)$$



Рис. 2.29. Зависимость константы диссоциации воды от температуры




$\Delta H^\circ_{298} = -58$ кДж/моль; диссоциация же воды является эндотермическим процессом. Отсюда в соответствии с принципом Ле Шателье температура оказывает значительное влияние на $K_w$ (рис. 2.29).

Так как $K_w \neq 0$, то не может быть водного раствора, в котором концентрация $H^+$ или $OH^-$ равнялась бы нулю. Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют совместно ионы $H^+$ и $OH^-$.

В *нейтральной среде*

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л},$$

В *кислой среде*

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] < 10^{-7} \text{ моль/л},$$

В *щелочной среде*

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л и } [OH^-] > 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Для характеристики кислотности (щелочности) среды можно пользоваться любой из этих величин, так как

$$[H^+] = 10^{-14}/[OH^-] \text{ и } [OH^-] = 10^{-14}/[H^+].$$

Обычно кислотность и щелочность среды характеризуют концентрацией водородных ионов.

Строго говоря, постоянство ионного произведения воды справедливо лишь в том случае, если аналитические концентрации ионов заменены их активностями. Это особенно важно для концентрированных водных растворов сильных кислот и оснований (для малых концентраций $H^+$ и $OH^-$ значения концентрации и активности практически совпадают).

Для оценки кислотности, нейтральности и щелочности водных растворов удобно пользоваться не концентрацией водородных ионов, а *водородным показателем* pH. Он равен десятичному логарифму значения молярной концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+]. \qquad (2.75)$$

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л, то $pH = -\lg 10^{-5} = 5$.

Для *нейтральной среды*

$$[H^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}, \quad pH = 7,$$

*Таблица 2.11. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов*

| Индикатор | Интервал pH перехода окраски | Окраска | |
|---|---|---|---|
| | | в кислой среде | в щелочной среде |
| Метиловый фиолетовый | 0–3 | Желто-зеленая | Фиолетово-голубая |
| Метиловый оранжевый | 3,1–4,4 | Красная | Желтая |
| Лакмус | 5–8 | Красная | Синяя |
| Фенолфталеин | 8,3–10,0 | Бесцветная | Красная |
| Индиго карминовый | 12–14 | Голубая | Желтая |

для *кислой среды*

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ моль/л, } pH < 7,$$

для *щелочной среды*

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ моль/л, } pH > 7.$$

Чем выше концентрация водородных ионов, тем меньше pH. Водородный показатель может быть немного больше 14 (в сильнощелочной среде), а также может принимать отрицательные значения (в очень кислой среде).

Водородный показатель измеряется различными методами. Сравнительно грубое, но быстрое определение pH может быть произведено с помощью специальных реактивов – *кислотно-основных индикаторов,* окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов приведены в табл. 2.11.

Точное значение pH определяют потенциометрическим методом. Для этого измеряют эдс гальванического элемента, имеющего электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода. В качестве такого электрода обычно используют стеклянный электрод, действие которого основано на свойстве тонкой стеклянной мембраны обменивать ионы $Na^+$ на ионы водорода.

**5. Буферные растворы.** В лабораторной практике часто требуется применять растворы с вполне определенным и постоянным значением pH. Очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением pH нельзя получить путем разбавления растворов сильных кислот или оснований, так как незначительные количества $CO_2$ из воздуха, щелочей из стекла посуды или незначительных примесей кислотного или основного характера в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию растворов. Растворы, обладающие способностью сохранять определенное значение pH, готовят смешиванием слабых кислот и слабых оснований с их солями.

Рассмотрим раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия. Из уравнения константы диссоциации $CH_3COOH$ следует, что

$$[H^+] = K\,[CH_3COOH]/[CH_3COO^-]$$



При введении в раствор хорошо диссоциирующего ацетата натрия диссоциация кислоты подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул $CH_3COOH$ становится почти равной общей концентрации кислоты, а концентрация ионов $CH_3COO^-$ – общей концентрации соли. Тогда предыдущее уравнение можно записать в общем виде так:

$$[H^+] = K\,[\text{Кислота}]/[\text{Соль}] \qquad (2.76)$$

Так как константа диссоциации при данных условиях – постоянная величина, то концентрация водородных ионов в таком растворе определяется только соотношением концентраций кислоты и ее соли и не зависит от абсолютного значения концентраций. Поэтому разбавление этого раствора практически не изменит его pH. Даже добавление некоторого количества сильной кислоты не повлияет заметно на pH такого раствора, так как введенные ионы $H^+$ свяжутся с кислотным анионом в недиссоциирующие молекулы слабой кислоты. Почти не изменится pH и при добавлении щелочи.

Растворы слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли), концентрация водородных ионов в которых почти не меняется при введении в них сильной кислоты или сильного основания, называются *буферными растворами.* Такие растворы играют большую роль в регулировании биохимических процессов в организмах животных и растений, широко применяются в лабораторной практике.

**6. Ионное равновесие в системе раствор – осадок.** Закон действия масс применим к гетерогенной равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого электролита (соли, основания, кислоты) и его ионов в насыщенном растворе:

$$K^+A^-(к) \rightleftarrows K^+(р) + A^-(р)$$

При установившемся гетерогенном ионном равновесии в раствор переходит в единицу времени столько ионов, сколько их снова возвращается в осадок (вследствие ничтожно малой растворимости считаем, что степень ионизации электролита в растворе равна 1). Константа равновесия для данной системы равна

$$K = [K^+]\,[A^-]. \qquad (2.77)$$

Если малорастворимый электролит имеет сложный состав $K_aA_b$ и при его диссоциации образуется более двух ионов, то в выражении константы равновесия $K$ записывают концентрации ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам $a$ и $b$.

Следовательно, для насыщенного водного раствора малорастворимого электролита произведение равновесных молярных концентраций его ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при данной температуре есть величина постоянная. Она называется *произведением растворимости* и обозначается символом ПР.

Для расчета ПР можно воспользоваться уравнением (2.30). Так, для карбоната серебра

$$Ag_2CO_3(к) = 2Ag^+(р) + CO_3^{2-}(р);\ \Delta G^\circ = 63\ кДж$$

Зная $\Delta G^\circ$ данной реакции, находим $K_c = ПР = 9{,}05 \cdot 10^{-12}$.

Чем меньше величина ПР, т. е. чем меньше константа равновесия в системе раствор – осадок, тем в меньшей степени в соответствии с уравнением (2.30) осуществляется переход вещества в раствор.

Зная ПР, можно вычислить концентрацию ионов и соли в насыщенном растворе, т. е. ее растворимость. Например, для системы

$$AgSCN(к) \rightleftarrows Ag^+(р) + SCN^-(р)$$

где $[Ag^+] = [SCN^-]$, $ПР_{AgSCN} = [Ag^+][SCN^-] = 1{,}16 \cdot 10^{-12}$,

откуда $[Ag^+] = [SCN^-] = \sqrt{1{,}16 \cdot 10^{-12}} = 1{,}08 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Следовательно, равновесная концентрация AgSCN в растворе равна $1{,}08 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Исходя из произведения растворимости, можно установить, выпадает или нет данная соль в осадок. Так, в 0,001 *М* растворе $CaSO_4$ осадок не выпадает, так как

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0{,}001 \cdot 0{,}001 = 10^{-6},$$

что меньше, чем $ПР_{CaSO_4} = 63 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, 0,001 *М* раствор $CaSO_4$ – ненасыщенный, и при введении в этот раствор кристаллов соли они будут растворяться. Если же $[K^+][A^-] > ПР$, то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Так как ПР = const, то при введении одноименного иона в систему раствор – осадок равновесие смещается в направлении выпадения осадка. Так, при добавлении хорошо растворимой соли $BaCl_2$ к насыщенному раствору $BaSO_4$ концентрация ионов $Ba^{2+}$ возрастает, что приведет к связыванию ионов $SO_4^{2-}$, т. е. к образованию осадка $BaSO_4$. Данную закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимой соли.

7. Диссоциация комплексных ионов. Применим закон действия масс к диссоциации комплексов. В растворе комплексные ионы диссоциируют как слабые электролиты в конечном итоге на составные части иона*:

$$[Co(NH_3)_6]^{2+}(р) \rightleftarrows Co^{2+}(р) + 6NH_3(р)$$

* Приведенная запись является условной. В действительности идет замещение лигандов растворителем:

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3$$



*Таблица 2.12. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водном растворе при 25 °С*

| Ион | $K_н$ | Ион | $K_н$ |
|---|---|---|---|
| $[Ag(CN)_2]^-$ | $8 \cdot 10^{-23}$ | $[FeSCN]^{2+}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| $[Au(CN)_2]^-$ | $5 \cdot 10^{-39}$ | $[Ni(En)_3]^{2+}$ | $7{,}8 \cdot 10^{-20}$ |
| $[Cd(CN)_4]^{2-}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-17}$ | $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ | $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ |
| $[Cu(CN)_2]^-$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $[Zn(CN)_4]^{2-}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-17}$ |
| $[Hg(CN)_4]^{2-}$ | $4 \cdot 10^{-42}$ | $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ |

Обычно равновесие сильно сдвинуто влево. Действительно, для данного процесса константа равновесия, называемая *константой нестойкости*, равна:

$$K_н = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} = 7{,}8 \cdot 10^{-6}$$

Чем больше константа нестойкости, тем легче распадается комплексный ион на составные части и, следовательно, тем менее он устойчив (табл. 2.12).

Устойчивость комплексов часто характеризуют обратной величиной $1/K_н = \beta$, называемой *константой устойчивости комплекса.*

Комплексные ионы, как правило, диссоциируют ступенчато, например:

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}(р) \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)]^-(р) + S_2O_3^{2-}(р)$$

$$[Ag(S_2O_3)]^-(р) \rightleftarrows Ag^+(р) + S_2O_3^{2-}(р)$$

Каждая ступень характеризуется своей константой. В данном случае $K_{н1} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ и $K_{н2} = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$.

Общая константа нестойкости многоступенчатой диссоциации комплекса равна произведению констант нестойкости по всем ступеням диссоциации:

$$K_н = K_{н1}K_{н2}\ldots,\ \text{причем}\ K_{н1} > K_{н2} > \ldots$$

К диссоциации комплексного иона применимо правило смещения ионного равновесия при изменении концентрации в растворе одноименного иона. Покажем влияние одноименного иона на примере диссоциации иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{-3} \rightleftarrows Ag^+ + 2S_2O_3^{2-};$$

$$K_н = \frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}$$

Если увеличить концентрацию ионов $S_2O_3^{2-}$, например, введением в раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, то равновесие сместится влево (при возрастании числителя дроби в выражении

для $K_н$ должен возрасти и знаменатель – условие постоянства значения $K_н$). Следовательно, увеличится и концентрация нераспавшегося комплексного иона. Наоборот, удаление тиосульфатного иона из раствора вызывает разложение комплекса.

Процесс комплексообразования сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Константа нестойкости связана уравнением (2.30) с энергией Гиббса, т. е. с изменением и энтальпийного $\Delta H$, и энтропийного $T\Delta S$ факторов.

Энтальпийный фактор обусловлен энергией связи между лигандами и комплексообразователем. Если эта связь близка к чисто ионной, то ее энергия растет с увеличением заряда иона и с уменьшением радиусов взаимодействующих частиц. Например, ион $Al^{3+}$ образует более устойчивый комплекс с небольшими ионами $F^-$, чем с большими ионами $Cl^-$. Большой однозарядный ион $ClO_4^-$ проявляет очень малую склонность к комплексообразованию с ионами металлов.

Если связь между атомом комплексообразователя и лигандами преимущественно ковалентная, то она прочная в соединениях с лигандами, имеющими свободные разрыхляющие молекулярные $\pi$-орбитали, или с лигандами, способными отдавать электронные пары на свободные $d$-орбитали атомов металлов. Так, прочные комплексы образуют переходные металлы VII, VIII и I групп, т. е. $d$-элементы середины больших периодов, лигандами в этих комплексах являются анионы или полярные молекулы, склонные к образованию донорно-акцепторной связи. В ряду

$$[AgF_2]^- \longrightarrow [AgCl_2]^- \longrightarrow [AgBr_2]^- \longrightarrow [AgI_2]^-$$

прочность комплексного иона повышается за счет увеличения степени ковалентности связи Ag–Г при переходе от $F^-$ к $I^-$.

Энтропийный фактор особенно сильно проявляется при замене лигандов, занимающих по одному координационному месту во внутренней сфере (монодентатные лиганды), на лиганды, каждый из которых способен занимать по два и больше мест (полидентатные лиганды). Например, аммиак $NH_3$ занимает одно координационное место в комплексе, а этилендиамин (En) $NH_2CH_2CH_2NH_2$ – два. Несмотря на то что по количеству теплоты, выделяющейся в реакциях комплексообразования, две молекулы $NH_3$ эквивалентны одной молекуле En, комплексы этилендиамина значительно устойчивее аналогичных комплексов аммиака. Так, константа нестойкости комплексов $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Ni(En)_3]^{2+}$ соответственно равна $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ и $7{,}8 \cdot 10^{-20}$. Это объясняется тем, что процесс замещения лигандов

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 3En \longrightarrow [Ni(En)_3]^{2+} + 6NH_3$$

протекает с увеличением числа частиц, а это ведет к росту энтропии.

В еще большей степени возрастает прочность комплекса при



замене монодентатных лигандов на этилендиаминтетраацетатный ион (ЭДТА), занимающий три или шесть координационных мест (хелатный эффект, см. разд. 7.5). Реакцию образования очень прочных комплексных соединений щелочноземельных, редкоземельных и других металлов с ЭДТА используют в химическом анализе и других областях.

**8. Обменные реакции.** Реакции обмена между ионами протекают обычно с большой скоростью.

Рассмотрим четыре типичных варианта обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в направлении образования продуктов реакции.

Реакции, идущие с выделением осадка. Такая реакция протекает, например, при сливании растворов хлорида бария и сульфата натрия:

$$BaCl_2(р) + Na_2SO_4(р) \longrightarrow BaSO_4(к)\downarrow + 2NaCl(р)$$

Химическую сущность этого процесса выражает ионное уравнение

$$Ba^{2+}(р) + SO_4^{2-}(р) \longrightarrow BaSO_4(к)\downarrow$$

Поскольку $BaSO_4$ выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т. е. реакция практически идет до конца ($\Delta G^\circ = -60$ кДж).

Реакции, сопровождающиеся выделением газообразных (легколетучих) веществ. При сливании концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлороводород:

$$NaCl(р) + H_2SO_4(р) \longrightarrow HCl(г)\uparrow + NaHSO_4(р)$$

$$\text{или } H^+(р) + Cl^-(р) \longrightarrow HCl(г)\uparrow$$

Равновесие данной реакции смещено вправо, так как HCl удаляется из сферы реакции. Смещению равновесия способствует и то, что в среде концентрированной серной кислоты HCl является слабым электролитом. Путем нагревания можно почти полностью удалить HCl из раствора. Действительно, так как в подобного рода процессах $\Delta S > 0$, то в соответствии с уравнением (2.24) повышение температуры приведет к еще более отрицательным значениям $\Delta G$ реакции.

Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов. Пример такой обменной реакции:

$$2KCN(р) + H_2SO_4(р) \longrightarrow 2HCN(р) + K_2SO_4(р)$$

$$\text{или } CN^-(р) + H^+(р) \longrightarrow HCN(р)$$

В результате получается малодиссоциирующее соединение HCN,

поэтому равновесие смещается почти полностью вправо ($\Delta G^\circ_{298} = -53$ кДж), т. е. реакция практически идет до конца.

Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые основания, например $NH_3$ из солей аммония).

К обменным ионным процессам рассматриваемого типа относится также реакция нейтрализации, в результате которой образуется слабый электролит – вода, например:

$$HCl(р) + KOH(р) \longrightarrow H_2O(ж) + KCl(р)$$

Ионное уравнение этой реакции записывается так:

$$H^+(р) + OH^-(р) \longrightarrow H_2O(ж)$$

Поскольку образующаяся при нейтрализации любых других сильных кислот и оснований соль полностью диссоциирует на ионы, реакция в любом случае протекает лишь между ионами $H^+$ и $OH^-$, т. е. процесс нейтрализации в общем виде выражается одним и тем же ионным уравнением (см. выше), энергия Гиббса этой реакции $\Delta G^\circ_{298} = -79{,}9$ кДж.

Реакции, идущие с образованием комплексных ионов. К числу обменных реакций, протекающих практически до конца, относятся процессы комплексообразования, например:

$$Zn^{2+}(р) + 4NH_3(г) = [Zn(NH_3)_4]^{2+}(р);\ \Delta G^\circ_{298} = -91\ кДж$$

Комплексные ионы обычно слабо диссоциируют, поэтому реакция протекает практически необратимо в сторону их образования.

Подводя итог, можно сказать, что реакции обмена в растворах электролитов практически идут необратимо и до конца в тех случаях, если в качестве продуктов получаются либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соединения (слабые электролиты или комплексные ионы). Это утверждение известно как *правило Бертолле*.

Некоторые практически необратимые ионные реакции сопровождаются образованием непрочных соединений, распадающихся на малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, или на те и другие одновременно, например:

$$Na_2SO_3(р) + 2HCl(р) \longrightarrow 2NaCl(р) + SO_2(г) + H_2O(ж)$$

Ионное уравнение этой реакции:

$$SO_3^{2-}(р) + 2H^+(р) = SO_2(г) + H_2O(ж)$$

В данном случае образуются слабый электролит $H_2O$ и газ $SO_2$. Оба продукта вызывают смещение равновесия вправо; ($\Delta G^\circ_{298} = -51$ кДж). Повышение температуры способствует течению этой реакции ($\Delta S > 0$).



Часто встречаются процессы, в которых слабыми электролитами или малорастворимыми соединениями могут быть и исходные вещества, и продукты реакции. Например, в уравнениях реакций

$$HCN(р) + CH_3COO^-(р) \rightleftarrows CH_3COOH(р) + CN^-(р)$$

$$NH_3 \cdot H_2O(р) + H^+(р) \rightleftarrows H_2O(ж) + NH_4^+(р)$$

слабые электролиты записаны и в левой части (HCN, $NH_3 \cdot H_2O$), и в правой части ($CH_3COOH$, $H_2O$) уравнений. Равновесие в таких обратимых процессах смещается в сторону образования веществ, обладающих меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево ($K_{HCN} = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$, $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), во второй – сильно сдвинуто вправо ($K_{H_2O} = 1{,}007 \cdot 10^{-14}$, $K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Это отвечает значениям $\Delta G^\circ$, равным 43 и $-84$ кДж соответственно для первой и второй реакции.

Примерами процессов, в которых исходными веществами и продуктами реакции могут быть труднорастворимые вещества, являются следующие:

$$AgCl(к) + NaI(р) \rightleftarrows AgI(к) + NaCl(р)$$

$$BaCO_3(к) + Na_2SO_4(р) \rightleftarrows BaSO_4(к) + Na_2CO_3(р)$$

Равновесие в таких системах смещается в сторону образования менее растворимого соединения. В первой реакции оно смещено вправо, так как $ПР_{AgI} < ПР_{AgCl}$; здесь $\Delta G^\circ_{298} = -54$ кДж. Во втором процессе равновесие лишь несколько сдвинуто в направлении образования $BaSO_4$ ($ПР_{BaCO_3} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$; $ПР_{BaSO_4} = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$); здесь $\Delta G^\circ_{298} \approx 0$.

Нередко встречаются процессы, в которых исходным веществом является малорастворимое соединение, а продукт реакции – слабый электролит. Так, равновесие в системе

$$AgCN(к)\downarrow + H^+(р) \rightleftarrows HCN(р) + Ag^+(р)$$

значительно смещено вправо ($\Delta G^\circ_{298} = -46$ кДж), поскольку ион $CN^-$ образует более прочную молекулу очень слабого электролита HCN по сравнению с молекулой малорастворимого вещества AgCN. Поэтому осадок цианида серебра растворяется при добавлении азотной кислоты.

Аналогичной причиной объясняется растворение в водном растворе гидроксидов многих металлов в присутствии кислот. Например, гидроксид магния полностью растворяется при добавлении к раствору азотной кислоты:

$$Mg(OH)_2(к)\downarrow + 2H^+(р) \longrightarrow 2H_2O(ж) + Mg^{2+}(р)$$

Здесь ионы $OH^-$ связываются в малодиссоциирующие молекулы воды прочнее, чем в гидроксиде магния. Для данной реакции $\Delta G^\circ_{298} = -96$ кДж.

Подобным образом объясняется растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Примером может служить процесс

$$Be(OH)_2\downarrow + 2OH^- \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$$

В этом случае введение ионов $OH^-$ среды способствует образованию малодиссоциирующих гидроксокомплексов; равновесие смещается вправо.

Приведенные примеры иллюстрируют возможность растворения в кислотах и растворах щелочей многих веществ, которые в воде практически нерастворимы. Они показывают также влияние среды на направление процесса.

Некоторые малорастворимые соли многоосновных кислот растворяются при избытке этой же кислоты благодаря образованию малодиссоциирующего кислотного аниона, например:

$$CaCO_3(к)\downarrow + H^+(р) \longrightarrow Ca^{2+}(р) + HCO_3^-(р)$$

Эта реакция ($\Delta G^\circ_{298} = -11$ кДж) обусловливает наличие временной жесткости в природных водах.

Многие хорошо растворимые комплексные соединения можно разрушить действием других электролитов или растворителя, если в результате образуются малорастворимые соединения или новые комплексные ионы, степень диссоциации которых меньше степени диссоциации исходного комплексного иона. Например, прибавлением к раствору $[Ag(CN)_2]^-$ сульфида натрия можно полностью разрушить комплекс, поскольку при этом осаждается ион серебра в виде труднорастворимого осадка $Ag_2S$:

$$2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S\downarrow + 4CN^-$$

Здесь ионы серебра более полно удаляются из раствора, чем при связывании их в комплексный ион.

Действием сильных кислот можно разрушить амминокомплексы, так как молекулы аммиака связываются водородными ионами в прочный ион аммония. Например, $HNO_3$ разрушает комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]Cl$, связывая аммиак по реакции

$$NH_3(р) + H^+(р) = NH_4^+(р);\ \Delta G^\circ_{298} = -53\ кДж.$$

Этому способствует также одновременное осаждение ионов серебра в виде AgCl.

Разрушение комплекса может произойти и в том случае, если к его раствору прибавить вещество, которое с комплексообразователем образует более прочный ион, например:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}(р) + 4CN^-(р) = [Zn(CN)_4]^{2-}(р) + 4NH_3(г);\ \Delta G^\circ_{298} = -21\ кДж$$

Малоустойчивые комплексы легко разрушаются при разбавлении водой их концентрированных растворов вследствие замены первоначальных лигандов на молекулы $H_2O$.



Особое место среди обменных реакций занимает гидролиз. *Гидролиз* – это взаимодействие веществ с водой.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. При гидролизе солей образуются основание и кислота; при гидролизе соединений неметаллов обычно образуются две кислоты, например:

$$PCl_3 + 3HOH \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

(формулу воды в уравнениях реакций гидролиза удобно записывать в виде HOH).

В неорганической химии чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, т. е. с обменным взаимодействием ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой в водном растворе. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Упрощенно сущность процесса гидролиза можно представить следующим образом.

Катионы $K^{n+}$ связываются в растворе с гидратирующими их молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором являются атомы кислорода молекулы воды, имеющие две неподеленные электронные пары, акцептором – катионы, имеющие свободные атомные орбитали. Чем больше заряд катиона и чем меньше его размер, тем значительнее поляризующее действие $K^{n+}$ на $H_2O$.

Анионы $A^{n-}$ связываются с молекулами воды водородной связью. Сильное воздействие анионов может привести к полному отрыву протона от молекулы $H_2O$ – водородная связь становится ковалентной. В результате образуется кислота или анион типа $HS^-$, $HCO_3^-$ и т. п. Взаимодействие анионов $A^{n-}$ с протонами тем значительнее, чем больше заряд аниона и меньше его радиус. Таким образом, интенсивность взаимодействия вещества с водой определяется силой поляризующего влияния $K^{n+}$ и $A^{n-}$ на молекулы $H_2O$. Так, катионы элементов побочных подгрупп и непосредственно следующих за ними элементов подвергаются более интенсивному гидролизу, чем другие ионы одинаковых с ними заряда и радиуса, так как ядра первых менее эффективно экранируются *d*-электронами.

Различают четыре варианта действия воды на соли.

1. Если катионы и анионы имеют небольшие заряды и большие размеры, то их поляризующее влияние на молекулы воды невелико, т. е. взаимодействие соли с $H_2O$ практически не происходит. Это относится к таким катионам, как $K^+$ и $Ca^{2+}$, и к таким анионам, как $Cl^-$ и $NO_3^-$. Следовательно, соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды в

присутствии ионов соли почти не нарушается. Поэтому растворы таких солей практически нейтральны (pH ≈ 7).

2. Если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты ($S^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $CN^-$ и др.), то происходит гидролиз по аниону. Пример – взаимодействие $Na_2CO_3$ с $H_2O$, сопровождающееся образованием малодиссоциирующего гидрокарбонат-иона:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Так как в растворе появляется избыток гидроксид-ионов, то раствор принимает щелочную реакцию (pH > 7). Чем больше поляризующее влияние анионов, тем интенсивнее гидролиз. В соответствии с законом действия масс это означает, что гидролиз протекает тем интенсивнее, чем слабее кислота.

3. Если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, то происходит гидролиз по катиону. Примером служит процесс

$$Cu^{2+} + HOH \rightleftarrows [Cu(OH)]^+ + H^+$$

Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $[CuOH]^+$. В результате равновесие электролитической диссоциации воды смещается и в растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому реакция среды кислая (pH < 7). Очевидно, чем слабее основание, тем полнее идет гидролиз.

4. Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу по катиону и по аниону. Примером служит процесс

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + HOH \longrightarrow NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH$$

Растворы солей этого типа в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. величина pH близка к 7.

Гидролиз некоторых солей, образованных очень слабыми основаниями и кислотами, является необратимым процессом, например гидролиз сульфидов и карбонатов $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$. Эти соединения нельзя получить в водном растворе. При взаимодействии солей $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$ и $Fe^{3+}$ в растворе с сульфидами и карбонатами в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S + 6NaCl$$

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 3CO_2 + 6NaCl$$

В рассмотренных примерах происходит взаимное усиление гидролиза двух солей ($AlCl_3$ и $Na_2S$ или $CrCl_3$ и $Na_2CO_3$) и реакция идет до конца.



Если соль содержит однозарядный катион (анион) и многозарядный анион (катион), то возможен *ступенчатый гидролиз*. Образующиеся в результате первой ступени гидролиза по аниону кислые соли могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующие ступени гидролиза выражены менее сильно. Это обусловлено уменьшением константы диссоциации при переходе от $K_1$ к $K_2$, от $K_2$ к $K_3$ и т. д. Например, поскольку ион $HCO_3^-$ диссоциирует слабее, чем $H_2CO_3$, то он и образуется в первую очередь при гидролизе $Na_2CO_3$:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$

$$NaHCO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3$$

Гидролиз солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступеням протекает мало, и содержание в растворе продуктов гидролиза по этим ступеням незначительно и их можно не учитывать в расчетах.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза $\alpha_г$ и константой гидролиза $K_г$. *Степень гидролиза* – это отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул:

$$\alpha_г = c_г / c, \qquad (2.78)$$

где $c_г$ – молярная концентрация гидролизованной части вещества; $c$ – общая молярная концентрация растворенного вещества.

В растворах с умеренной концентрацией растворенного вещества степень гидролиза при комнатной температуре обычно невелика. Для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, она практически равна нулю; для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой или сильным основанием и слабой кислотой, она составляет ≈ 1%. Так, для 0,01 *М* раствора $NH_4Cl$ $\alpha_г = 0{,}01\%$; для 0,1 н. раствора $CH_3COONH_4$ $\alpha_г \approx 0{,}5\%$.

Реакцию гидролиза в растворе соли КА в общем виде можно представить уравнением

$$KA + H_2O \rightleftarrows KOH + HA$$

Тогда константа равновесия этой реакции – *константа гидролиза* будет иметь выражение:

$$K_г = \frac{[KOH]\,[HA]}{[KA]}$$

Для гидролиза соли по аниону константа равновесия записывается так:

$$K_г = \frac{[OH^-]\,[HA]}{[A^-]}$$

Заменяя $[OH^-]$ на $K_w/[H^+]$, получим

$$K_г = \frac{[HA]K_w}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{HA}} \text{ или } K_г = \frac{K_w}{K_{к\,кисл}}, \quad (2.79)$$

где $K_{HA} = K_{кисл}$ – константа диссоциации кислоты.

Аналогично для гидролиза по катиону и для гидролиза и по катиону, и по аниону константы гидролиза имеют выражение соответственно

$$K_г = \frac{K_w}{K_{осн}}, \quad (2.80) \text{ и } K_г = \frac{K_w}{K_{к\,кисл}K_{осн}}, \quad (2.81)$$

где $K_{осн}$ – константа диссоциации основания.

Эти уравнения служат количественным подтверждением приведенного ранее вывода: чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает.

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда).

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается (в соответствии с принципом Ле Шателье). Рост степени гидролиза карбоната натрия

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

при разбавлении раствора иллюстрирует рис. 2.30.

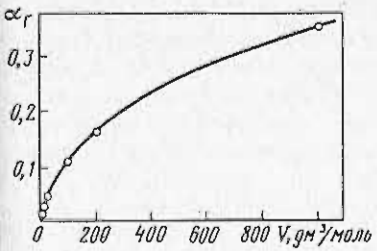
Поскольку при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действия масс равновесие можно сместить в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим часто пользуются для усиления или подавления процесса гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается при повышении температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза – слабых кислот и оснований, поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает. К этому выводу легко прийти и иначе: так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом, эндотермичен, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает усиление гидролиза. Рис. 2.31 иллюстрирует влияние температуры на гидролиз

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + HOH \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + HCl$$

Гидролиз солей в ряде случаев может протекать очень сложно. (Простые уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи часто являются условными.) Продукты гидролиза можно установить лишь на основании аналитического исследования. Продуктами гидролиза солей, содержащих многозарядные катионы, могут быть полиядерные комплексы. Так, если в растворах $Hg^{2+}$ содержатся только одноядерные комплексы, то в растворах $Fe^{3+}$ помимо комплексов $[FeOH]^{2+}$ и $[Fe(OH)_2]^+$ обнаруживается двухъядерный комплекс $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$; в растворах $Be^{2+}$ в основном образуются многоядерные комплексы состава $[Be_3(OH)_3]^{3+}$; в растворах $Sn^{2+}$ образуются комплексные ионы $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$, $[Sn_2(OH)_2]^{2+}$, $[SnOH]^+$; в растворах $Bi^{3+}$ наряду с $[BiOH]^{2+}$ находятся комплексные ионы состава $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$.





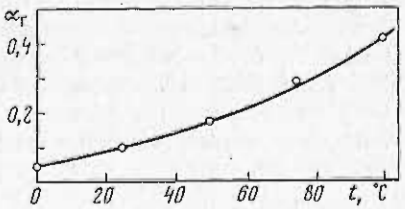




Рис. 2.30. Зависимость степени гидролиза $Na_2CO_3$ от разбавления при 20° С

Рис. 2.31. Зависимость степени гидролиза $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ от температуры

Реакции гидролиза, приводящие к образованию полиядерных комплексов, можно представить следующим образом:

$$mM^{k+} + nH_2O \longrightarrow M_m(OH)_n^{(mk-n)+} + nH^+$$

где $m$ изменяется от 1 до 9, а $n$ может принимать значения от 1 до 15. Такого рода реакции возможны для катионов более чем 30 элементов. Установлено, что каждому заряду иона в большинстве случаев отвечает определенная форма комплекса. Так, для ионов $M^{2+}$ характерна форма димеров $[M_2(OH)]^{3+}$, для ионов $M^{3+}$ – $[M_2(OH)_2]^{4+}$, а для $M^{4+}$ – форма $[M_2(OH)_3]^{5+}$ и более сложные, например $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$.

При высоких температурах и больших значениях pH образуются и оксокомплексы:

$$2MOH \longrightarrow MOM + H_2O \text{ или}$$




Структурно полиядерные комплексы можно представить в виде октаэдров, соединенных между собой по вершине, ребру или грани посредством различных мостиков (O, OH и др.).

Сложный состав имеют продукты гидролиза карбонатов ряда металлов. Так, при взаимодействии растворимых солей $Mg^{2+}$ $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pb^{2+}$ с карбонатом натрия образуются не средние карбонаты, а гидроксокарбонаты, например $Cu_2(OH)_2CO_3$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. В качестве примера можно привести реакцию

$$5MgSO_4 + 5Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 5Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

В химической практике весьма распространен гидролиз по катиону солей, образованных многозарядным катионом и однозарядным анионом, например $AlCl_3$. В растворах этих солей менее диссоциированное соединение образуется в результате присоединения одного гидроксид-иона к иону металла. Учитывая, что ион $Al^{3+}$ в растворе гидратирован, первую стадию гидролиза можно выразить уравнением

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + HOH \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

При обычной температуре гидролиз солей многозарядных катионов практически ограничивается этой стадией. При нагревании происходит гидролиз по второй ступени:

$$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} + HOH \longrightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+$$

Таким образом, кислая реакция водного раствора соли объясняется тем, что гидратированный катион теряет протон и аквагруппа $H_2O$ превращается в гидроксогруппу OH. В рассмотренном процессе могут образоваться и более сложные комплексы, например $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ а также комплексные ионы вида $[AlO(OH)_4]^{3-}$ и $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$. Содержание различных продуктов гидролиза зависит от условий проведения реакции (концентрация раствора, температура, присутствие других веществ). Имеет значение также длительность протекания процесса, так как равновесие при гидролизе солей многозарядных катионов обычно достигается медленно.

*Часть третья*

# ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы рассматриваются в соответствии с подгруппами периодической системы (длиннопериодный вариант), причем сначала описаны главные подгруппы (*s*- и *p*-элементы), затем побочные (*d*-элементы в порядке возрастания числа *d*-электронов). Последняя глава посвящена химии лантаноидов и актиноидов.

Приведенные сведения по химии элементов подразделены на основной текст и дополнения.

В дополнениях вещества классифицированы по степеням окисления рассматриваемого элемента. В тех случаях, когда определение степени окисления затруднено, ее обычно считают нулевой.

При описании свойств веществ используются следующие сокращения и обозначения:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Э | – элемент | разл. | – разлагается |
| М | – металл | уст. | – устойчивый |
| R | – органический радикал | возг. | – возгоняется |
| Г | – галоген | конц. | – концентрированный |
| En | – этилендиамин $C_2H_8N_2$ | т. пл. | – температура плавления |
| Py | – пиридин $C_5H_5N$ | т. кип. | – температура кипения |
| ТГФ | – тетрагидрофуран $C_4H_8O$ | т. разл. | – температура разложения |
| (г) | – газообразный | к. ч. | – координационное число |
| (ж) | – жидкий | *t* и *p* над стрелкой в уравнениях реакций | – соответственно нагревание и давление |
| (к) | – кристаллический | | |
| (ам) | – аморфный | | |
| (стекл) | – стекловидный | | |
| (р) | – растворенный | реш. | – решетка (кристаллическая) |
| раств. | – растворяется | *w* | – степень окисления |
| окт. | – октаэдрический | $\rho$ | – плотность |
| тетр. | – тетраэдрический | *d* | – межатомное расстояние |
| ромб. | – ромбический | $\mu$ | – дипольный момент |
| тригон. | – тригональный | | |

Агрегатное состояние веществ (к), (ж), (г) указано для стандартных условий. Если приведены т. пл. и т. кип. вещества, то его агрегатное состояние в стандартных условиях не отмечается (поскольку ясно, каково оно). Если цвет вещества не указан, то значит, оно бесцветно.

---

## ГЛАВА 7

## ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

Соединения *s*- и *p*-элементов проявляют общие закономерности в свойствах, что объясняется прежде всего сходством электронного строения их атомов, а именно, все электроны внешнего слоя являются валентными и принимают участие в образовании химических связей. Поэтому максимальная степень окисления этих элементов в соединениях равна числу электронов во внешнем слое и соответственно равна номеру группы, в которой находится данный элемент.

Другая общая особенность электронного строения *s*- и *p*-элементов состоит в том, что после отделения электронов внешнего слоя остается ион, имеющий конфигурацию атома благородного газа $1s^2$ или $ns^2np^6$; для *p*-элементов четвертого и следующих периодов образуется ион, имеющий 18-ти электронную оболочку $ns^2np^6nd^{10}$. У таких ионов не проявляются специфические эффекты, объясняемые теорией кристаллического поля (см. разд. 2.7), связанные с симметрией *d*-орбиталей. У ионов с электронной конфигурацией атома благородного газа *d*-электронов на внешнем слое нет, а у ионов с 18-ти электронной оболочкой все *d*-орбитали заполнены и невозможен переход *d*-электронов с $t_{2g}$-орбитали на орбиталь $e_g$ (в октаэдрическом окружении), а также невозможно образование донорно-акцепторных связей с участием свободных *d*-орбиталей.

Подавляющее большинство соединений *s*- и *p*-элементов (в отличие от соединений *d*-элементов) бесцветно, так как исключен обусловливающий окраску переход *d*-электронов с низких энергетических уровней на более высокие по энергии. Окраска некоторых соединений *s*- и *p*-элементов объясняется не эффектами кристаллического поля, а другими причинами. Такие окрашенные соединения, как PbS – черный, $PbI_2$ – желтый, $Sb_2S_3$ – оранжевый, содержат сильно поляризуемые ионы, поляризация вызывает расщепление энергетических уровней *s*- и *p*-электронов, что аналогично воздействию кристаллического поля на *d*-электроны. Аналогичное появление близко лежащих энергетических уровней, переходы между которыми соответствуют энергии квантов видимого света, обусловлено делокализацией электронов, образующих связи между несколькими атомами (этим объясняется окраска графита, серы, селена, теллура, $NO_2$, $O_3$ и некоторых других соединений *p*-элементов). Следует отметить, что окрашенные вещества составляют лишь небольшую долю от общего числа соединений *s*- и *p*-элементов.

Еще один общий характерный признак, связанный с образованием *s*- и некоторыми *p*-элементами высокостабильных «благородногазовых» ионов – значительная доля ионной связи в соединениях этих элементов. Соединения элементов подгрупп IA и IIA – типичные соли, в водном растворе они практически полностью диссоциируют на ионы, не подвержены гидролизу по катиону (кроме солей $Be^{2+}$ и $Mg^{2+}$).

Для ионов *s*- и *p*-элементов мало характерно комплексообразование, они не образуют высокостабильные комплексы, что свойственно для *d*-элементов. Лигандами, которые более или менее прочно удерживаются в комплексах *s*- и *p*-элементов, могут быть сравнительно небольшие полярные молекулы $H_2O$ и $NH_3$ или наименьшие по радиусу ионы $F^-$ (частицы $H_2O$, $NH_3$, $F^-$ – электронные аналоги, изоэлектронны атому Ne).

Кристаллические комплексы *s*- и *p*-элементов с лигандами $H_2O$ – кристаллогидраты – известны с глубокой древности для многих солей: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – мирабилит, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – бура, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – квасцы, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналлит и др. Кристаллогидраты имеют почти все хорошо растворимые соли *s*- и *p*-элементов. Если кристаллогидрат не образуется при комнатной температуре, то он часто может выделиться при охлаждении раствора. Например, NaCl кристаллизуется без воды при комнатной температуре, но при температуре менее 0,15 °C выделяется кристаллогидрат $NaCl \cdot 2H_2O$. Молекулы $H_2O$ в кристаллогидратах обычно группируются вокруг катиона, но иногда полностью окружают и анион. Так, кристаллы выделяющегося ниже −3,4 °C гидрата $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ состоят из октаэдров $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Cl(H_2O)_6]^-$, имеющих общие вершины – молекулы $H_2O$.

Вследствие малого заряда иона и большого радиуса иона щелочные металлы наименее склонны к образованию комплексов, в том числе и аквакомплексов.

Амминокомплексы *s*- и *p*-элементов почти также многочисленны, как и аквакомплексы, однако они менее изучены, так как образуются в среде до сих пор необычного растворителя – жидкого аммиака. В водной среде амминокомплексы *s*- и *p*-элементов разрушаются, превращаясь в аквакомплексы,



так как молекула $H_2O$ более полярна, чем молекула $NH_3$. Кроме того, действие $NH_3$ в водном растворе часто вызывает осаждение гидроксида, так как раствор аммиака имеет щелочную реакцию:

$$AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Амминокомплексы *d*-элементов вследствие эффектов кристаллического поля, наоборот, обычно прочнее аквакомплексов и обычно стабильны в водном растворе аммиака, хотя и возможны реакции, подобные приведенной выше.

Известно также много комплексных фторидов (иногда и других комплексных галогенидов) *s*- и *p*-элементов, например $Na_3[AlF_6]$, $Na_2[SiF_6]$, $K[BiI_4]$, $K[I_3]$.

Вследствие отсутствия у атомов *s*- и *p*-элементов валентных *d*-электронов для этих элементов неизвестны карбонилы, $\pi$-комплексы и сэндвич-соединения, характерные для *d*-элементов.

## 7.1. ПОДГРУППА IA (ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Элементы подгруппы IA – *щелочные металлы* – всегда проявляют степень окисления +1. Важнейшие соединения щелочных металлов: LiCl, LiH, $Li[AlH_4]$, $Na_2O_2$, NaCl, $Na_2CO_3$, NaOH, $Na_2SO_4$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaNO_3$, KCl, KOH, $K_2CO_3$, RbCl, CsCl и др.

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет: Li $6{,}5 \cdot 10^{-3}$%; Na 2,6%; K 2,5%; Rb $1{,}5 \cdot 10^{-2}$%; Cs $6{,}5 \cdot 10^{-4}$%. Соединения Na и K очень распространены, а Li, Rb, Cs – редкие элементы. Рубидий и цезий относятся к рассеянным элементам, их соединения – спутники калиевых минералов. Франция в природе ничтожно мало (один из изотопов Fr является продуктом $\alpha$-распада актиния; $^{227}_{89}Ac = ^{223}_{87}Fr + ^{4}_{2}He$).

В свободном состоянии щелочные металлы не встречаются. Они находятся, главным образом, в виде алюмосиликатов, например $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – натриевый полевой шпат, или альбит, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ – калиевый полевой шпат, или ортоклаз.

Значительные количества соединений натрия и калия растворены в воде океанов, морей, озер. Содержание NaCl в океанской воде составляет ≈ 2,5% (оно непостоянно и зависит от участка акватории). В больших количествах встречаются минералы, образовавшиеся в результате высыхания морской воды: NaCl – галит, или каменная соль, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – мирабилит, KCl – сильвин, смесь KCl и NaCl – сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – карналлит. Толщина пластов каменной соли иногда бывает более километра. Указанные минералы имеют большое промышленное значение. Встречаются залежи солей $NaNO_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и других растворимых в воде соединений натрия. В золе наземных растений содержится $K_2CO_3$, в золе водорослей – $Na_2CO_3$.

Литий находится в основном в виде алюмосиликатов и алюмофосфатов. Из литиевых минералов наиболее важны сподумен $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, амблигонит $LiAlPO_4F$ (или $LiAlPO_4OH$), лепидолит (литиевая слюда) – алюмосиликат лития и калия, содержащий, кроме того, F и OH. В лепидолите часто содержится также рубидий, и этот минерал служит источником получения его соединений.

Известен ряд силикатных минералов, в состав которых входит цезий. Больше всего его содержится в поллуците $4Cs_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 18SiO_2 \cdot 2H_2O$.

**3. Получение.** Поскольку содержание лития в рудах мало, их предварительно обогащают, главным образом методом флотации. Для вскрытия* концентрата используют следующие методы:

---

* Вскрытие – процесс, с помощью которого добываемый элемент переводят в растворимую или другую удобную для дальнейшей переработки форму.

1) сернокислотный метод

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} Li_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$$

2) известковый метод

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 4CaCO_3 \xrightarrow{t} Li_2O \cdot Al_2O_3 + 4(CaO \cdot SiO_2) + 4CO_2$$

с последующим выщелачиванием водой *, при котором происходит взаимодействие алюмината лития с гидроксидом кальция, образовавшимся при разложении избытка $CaCO_3$

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2LiOH + CaO \cdot Al_2O_3$$

3) сульфатный метод

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + K_2SO_4 \xrightarrow{t} Li_2SO_4 + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

с последующим выщелачиванием и осаждением карбоната

$$Li_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3 + Na_2SO_4$$

Действием кислоты HCl на $Li_2CO_3$ получают хлорид лития LiCl, используемый для производства лития.

Металлический литий получают электролизом расплавленной смеси солей LiCl и KCl (или $CaCl_2$), взятых в соотношении, близком к эвтектическому (анод – графит, катод – железо).

Еще один возможный промышленный способ получения лития основан на реакции восстановления оксида:

$$Si + 2Li_2O \xrightarrow{t} SiO_2 + 4Li$$

При этом обычно берут не чистые вещества $Li_2O$ и Si, а содержащие их материалы (литиевые минералы и сплав ферросилиций). В качестве восстановителя применяют также алюминий. Особо чистый литий готовят электролизом эвтектической смеси LiCl – LiBr.

Основной способ производства натрия – электролиз расплавов, содержащих хлорид натрия. Использовать в качестве сырья чистый NaCl невозможно, поскольку разность между т. пл. NaCl (801 °C) и т. кип. Na (883 °C) невелика, давление насыщенного пара натрия при т. пл. NaCl близко к атмосферному, и это приводит к большой потере натрия вследствие испарения. Но, главное, при высоких температурах нельзя собрать без потерь натрий, так как он растворяется в жидком NaCl. Поэтому к NaCl добавляют другую соль (KCl, NaF, $CaCl_2$ и др.), чем снижают температуру плавления шихты ниже 600 °C (рис. 3.1). При электролизе на катоде (железо) выделяется натрий, на аноде (графит) – хлор, который также используют.

Второй по значимости способ производства натрия – электролиз расплава NaOH (т. пл. 321 °C). Металлический Na выделяется на катоде (железо), на аноде (никель) происходит реакция

$$4OH^- - 4e^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O$$

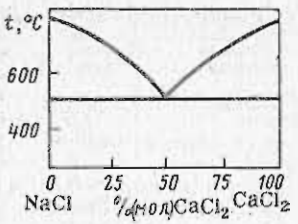
Достоинство метода – низкая температура процесса и возможность получения натрия высокой чистоты, недостаток – дорогостоящее сырье. В настоящее время этот метод применяют в меньших масштабах.

Методы, используемые для производства натрия, нельзя применить для

* Выщелачиванием в химической технологии называют такую химическую обработку материала, в результате которой нужная составная часть его переходит в раствор. Название «выщелачивание» условно, извлекаемое или растворяющее вещество может не быть щелочью.



Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы $NaCl–CaCl_2$




получения калия вследствие его высокой реакционной способности, в частности сильной окисляемости растворенным в расплаве кислородом. Разработано несколько способов получения калия:

1) восстановление калия из расплавленного KOH или KCl натрием;

2) электролиз расплава $KCl – K_2CO_3$ (катод – жидкий свинец) с последующей отгонкой калия из сплава со свинцом;

3) восстановление хлорида калия при нагревании в вакууме с алюминием, кремнием, карбидом кальция

$$2Al + 4CaO + 6KCl \xrightarrow{t} 3CaCl_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 6K\uparrow$$

$$Si + 4CaO + 4KCl \xrightarrow{t} 2CaCl_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + 4K\uparrow$$

$$2KCl + CaC_2 \xrightarrow{t} 2K\uparrow + CaCl_2 + 2C$$

Литий, натрий и калий получают в промышленности в больших количествах. Мировое производство натрия составляет сотни тысяч тонн в год.

Удобным методом получения рубидия и цезия является термическое восстановление их из хлоридов с помощью кальция в вакууме:

$$2CsCl + Ca \xrightarrow{t} CaCl_2 + 2Cs\uparrow$$

Легколетучие рубидий и цезий при этом отгоняются. Можно использовать также процессы

$$3Mg + Rb_2CO_3 \xrightarrow{t} 2Rb\uparrow + 3MgO + C$$

$$CaC_2 + 2CsCl \xrightarrow{t} 2C + CaCl_2 + 2Cs\uparrow$$

Очищают Na, K, Rb, Cs вакуумной перегонкой.

Металлические Li, Na, K хранят в герметичной железной таре, Rb и Cs – в запаянных стеклянных ампулах. Небольшие количества Li, Na, K в лаборатории хранят в керосине (Li в нем плавает).

4. **Свойства.** Li, Na, K, Rb, Cs – легкоплавкие металлы, Li, Na, K, Rb имеют серебристо-белую окраску, а Cs – золотисто-желтую, не такую яркую, как у золота, хотя и вполне заметную. Хранящиеся под слоем керосина щелочные металлы обычно покрыты пленкой из оксидов и пероксидов (литий – смесью нитрида и оксида).

Литий по мягкости приблизительно такой же, как свинец, натрий – как воск, K, Rb и Cs – еще мягче. Щелочные металлы обладают высокой сжимаемостью, электро- и теплопроводностью. Литий – самое легкое из твердых веществ, существующих при комнатной температуре.

На воздухе щелочные металлы легко окисляются (Rb и Cs самовозгораются), реакция ускоряется под действием влаги. В совершенно сухом кислороде при комнатной температуре натрий не окисляется и сохраняет блестящую поверхность.

Некоторые свойства щелочных металлов указаны в табл. 3.1.

Работа со щелочными металлами требует большой осторожности, так как они легко загораются, бурно реагируют с водой и многими другими веществами.

Следует иметь в виду, что при длительном хранении в керосине калий покрывается слоем надпероксида, поэтому при разрезании металла надпероксид может интенсивно реагировать с металлом, что может вызвать загорание и разбрызгивание горящей массы. Остатки щелочных металлов после рабо-

*Таблица 3.1. Некоторые свойства щелочных металлов*

| Металл | Т. пл., °С | Т. кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Li | 180,5 | 1337 | 0,539 | −3,045 ($Li^+/Li$) |
| Na | 97,8 | 883 | 0,968 | −2,714 ($Na^+/Na$) |
| K | 63,6 | 760 | 0,862 | −2,924 ($K^+/K$) |
| Rb | 39,5 | 685 | 1,525 | −2,925 ($Rb^+/Rb$) |
| Cs | 28,4 | 668 | 1,904 | −2,923 ($Cs^+/Cs$) |

ты уничтожают, бросая их малыми порциями в этанол, при этом образуется алкоголят

$$2Na + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

Калий и рубидий имеют природные радиоактивные изотопы $^{40}K$ и $^{87}Rb$, периоды полураспада составляют соответственно $1{,}32\cdot10^9$ и $4{,}8\cdot10^{10}$ лет. Эти изотопы претерпевают превращения:

$$^{40}_{19}K + e^- \longrightarrow {}^{40}_{18}Ar + \gamma$$

(происходит захват ядром ближайшего к нему электрона с $K$-слоя),

$$^{87}_{37}Rb + e^- \longrightarrow {}^{87}_{38}Sr + e^- \quad (\beta\text{-распад})$$

В веществах, содержащих калий, постепенно накапливается аргон. Определив содержание калия и аргона в минерале, можно установить его возраст (калий-аргоновый метод). Для той же цели можно использовать рубидиево-стронциевый метод, но этот метод менее применим, так как содержание рубидия в минералах обычно очень мало.

Франций не имеет долгоживущих изотопов. Природный изотоп $^{223}_{87}Fr$ – радиоактивен, период полураспада 21 мин.

Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, разбавленные растворы – синие, концентрированные – похожи на бронзу. Эти растворы содержат сольватированные электроны и поэтому обладают металлической проводимостью (подробнее см. разд. 7.5.1).

Строение внешних валентных электронных оболочек * атомов элементов IA подгруппы $ns^1$. Они имеют низкие энергии ионизации, уменьшающиеся при переходе по подгруппе элементов сверху вниз. При этом ослабление связи электрона с ядром вызывается ростом радиуса атома (обусловленного увеличением главного квантового числа внешнего электрона) и экранированием заряда ядра предшествующими внешнему электрону оболочками. Поэтому данные элементы легко образуют катионы $Э^+$, имеющие электронную конфигурацию атомов благородного газа.

Энергия, затрачиваемая при образовании соединений элементов подгруппы IA на превращение атома в катион, компенсируется энергией, выделяемой при взаимодействии ионов. В растворах, где ионы разобщены, они окружены прочно связанными молекулами $H_2O$, т. е. стабилизированы благодаря сильно экзотермическому процессу сольватации.

Переход электрона из оболочки атома благородного газа на более высокий энергетический уровень требует очень высокой затраты энергии, которая не может быть компенсирована энергией образования химической связи, поэтому щелочные металлы не проявляют других степеней окисления, кроме +1.

* Внутренними электронными оболочками принято считать электронные оболочки, имеющиеся у предшествующего данному элементу благородного газа.



Поскольку электронная оболочка атомов благородных газов очень устойчива, большинство соединений щелочных металлов бесцветно (если бесцветен анион).

Все щелочные металлы – очень сильные восстановители, их стандартные электродные потенциалы $\varphi^\circ$ отрицательные и имеют большое абсолютное значение. Литий имеет наибольшее отрицательное значение электродного потенциала (−3,045 В), соответствующее потенциалу окислительно-восстановительной пары $Li^+/Li$ в водном растворе. Это обусловлено более высокой энергией гидратации ионов $Li^+$ по сравнению с ионами других щелочных металлов (ион $Li^+$ из всех ионов щелочных металлов имеет наименьший радиус).

Окислительно-восстановительный потенциал пары $Li^+/Li$ в расплавленных средах, наоборот, минимален по абсолютному значению среди $\varphi^\circ$ для щелочных металлов. Близость значений $\varphi^\circ$ других щелочных металлов объясняется компенсацией энергий сублимации, ионизации и гидратации в цикле

$$\begin{array}{ccc} Э(г) & \longleftarrow & Э^+(г) + e^- \\ \downarrow & & \uparrow \\ Э(к) & \xrightarrow{-\Delta G^\circ = nF\varphi^\circ} & Э^+(р) + e^- \end{array}$$

Пары щелочных металлов состоят преимущественно из атомов; в газовой фазе также содержится некоторое количество молекул $Э_2$, энергия диссоциации которых невелика (для $Li_2$ она равна 105 кДж/моль, для $Cs_2$ 42 кДж/моль). Малая энергия связи в молекулах $Э_2$ обусловлена тем, что электронами заполняется только одна связывающая орбиталь, образующаяся в основном из $s$-орбиталей валентных электронов атомов*.

В ряду Li – Cs свойства соединений обычно изменяются в одном направлении в зависимости от порядкового номера элемента $Z$, причем это изменение замедляется с ростом $Z$. Однако обнаруживаются и более сложные закономерности. Так, в ряду иодидов температура плавления проходит через максимум (KI) – сказывается противоположное влияние ослабления поляризующего действия катиона и увеличения межионного расстояния. Другой пример: если в ряду LiI – RbI и LiBr – RbBr значения энтальпии образования $\Delta H_f^\circ$ становятся более отрицательными, то для ЭCl зависимость $\Delta H_f^\circ$ от $Z$ сложная (два слабо выраженных минимума для KCl и CsCl), а для ЭГ, ЭН и $Э_2O$ значения $\Delta H_f^\circ$ с ростом $Z$ становятся более положительными. Подобные «нарушения», характерные и для $\Delta G_f^\circ$, обусловлены различным изменением разности $\Delta = U_0 - (\Delta H_{субл} + \Delta H_{иониз})$ в ряду этих соединений ($U_0$ – энергия кристаллической решетки).

Связь в молекулах большинства соединений щелочных металлов близка к ионной, причем отклонение эффективного заряда от единицы уменьшается при переходе от соединений лития к соединениям цезия. В расплавленном состоянии соединения щелочных металлов, как правило, ионизированы и проводят электрический ток. Комплексообразование для ионов щелочных металлов нехарактерно вследствие их большого радиуса, малого заряда и отсутствия $d$-электронов во внешнем слое.

*5. Соединения.* Щелочные металлы реагируют с сухим водородом при нагревании, образуя гидриды ЭН. Это твердые кристаллические вещества, имеющие ионную решетку, причем анионом является гидрид-ион $H^-$. Об отри-

* Чистой $\sigma_s$-связи отвечает межатомное расстояние $d(Li - Li) = 277{,}5$ пм, в действительности $d(Li - Li) = 267{,}2$ пм. Некоторое укорочение (следовательно, и упрочнение) связи обусловлено примесью $p$-состояния электронов. Аналогичное явление наблюдается и для некоторых других соединений $s$-элементов.

цательном заряде водорода в гидридах свидетельствует тот факт, что при электролизе LiH (в расплавленном состоянии или в растворе в жидком $NH_3$) водород выделяется на аноде. Термическая стойкость гидридов уменьшается от LiH к CsH.

Гидриды щелочных металлов – сильные восстановители. С водой они энергично реагируют с выделением водорода

$$Э^+H^- + H^+OH^- \longrightarrow ЭOH + H_2^0$$

При нагревании NaH в атмосфере $CO_2$ образуется формиат натрия

$$NaH + CO_2 \longrightarrow NaCOOH$$

Реакционная способность гидридов ЭН значительно увеличивается при переходе от LiH к CsH.

Все щелочные металлы весьма энергично реагируют с кислородом. При избытке кислорода литий образует оксид $Li_2O$ (с небольшой примесью пероксида $Li_2O_2$), натрий – пероксид $Na_2O_2$, а K, Rb, Cs – надпероксиды $ЭO_2$. Надпероксид натрия получается по реакции, протекающей при 500 °C и давлении 30 МПа

$$Na_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NaO_2$$

Оксиды $Na_2O$, $K_2O$, $Rb_2O$, $Cs_2O$ могут быть получены при недостатке кислорода или спекании в стехиометрических количествах металла и пероксида. Оксиды $Li_2O$ и $Na_2O$ – бесцветные, $K_2O$ и $Rb_2O$ – желтые, $Cs_2O$ – оранжевый (при увеличении размера иона, а следовательно, и его поляризуемости, соединения становятся окрашенными).

Пероксиды $Э_2O_2$ содержат диамагнитный ион $O_2^{2-}$, $d(O-O) = 150$ пм, надпероксиды $ЭO_2$ – парамагнитный ион $O_2^-$, $d(O-O) = 133$ пм. Эти ионы отличаются от нейтральной молекулы $O_2$, $d(O-O) = 121$ пм, наличием соответственно двух и одного электронов на разрыхляющих орбиталях $\pi^*2p$.

Надпероксид $KO_2$ имеет кристаллическую решетку, аналогичную решетке KCl (структурный тип NaCl), в которой положения ионов $Cl^-$ занимают ионы $O_2^-$.

Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов – сильные окислители. Горючие вещества (алюминиевый порошок, древесные опилки и др.), смешанные с $Na_2O_2$, дают яркую вспышку при поджигании. Реакцию можно вызвать также введением в смесь небольшого количества воды или $H_2SO_4$.

Пероксиды являются солями пероксида водорода $H_2O_2$. Кислотные свойства $H_2O_2$ выражены очень слабо, и пероксиды при растворении в воде подвергаются почти полному гидролизу

$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

Образующийся пероксид водорода в щелочном растворе быстро разлагается на воду и кислород. При взаимодействии надпероксидов с водой получаются $H_2O_2$ и кислород

$$4KO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KOH + 2H_2O_2 + O_2$$

Оксиды щелочных металлов энергично взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды

$$Э_2O + H_2O \longrightarrow 2ЭOH$$

Еще более активно реагируют с водой непосредственно щелочные металлы

$$2Э + 2H_2O \longrightarrow 2ЭOH + H_2$$

Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в ряду Li – Cs; реакция с водой Rb и Cs протекает со взрывом.

Гидроксиды щелочных металлов – бесцветные кристаллические вещества. Они сравнительно легкоплавки и очень хорошо растворимы в воде (за исключением LiOH). Это щелочи (*щелочью* называют хорошо растворимое в воде



сильное основание). На практике часто приходится иметь дело с NaOH и KOH, их технические названия соответственно *едкий натр* и *едкое кали*.

Щелочи жадно поглощают из воздуха влагу и $CO_2$; если при их хранении не принимать мер предосторожности, они всегда будут содержать примесь $H_2O$ (в виде кристаллогидратов $NaOH \cdot H_2O$ и др.) и карбонатов. Для обезвоживания щелочи сильно нагревают в атмосфере, свободной от $CO_2$; от примеси карбонатов освобождают перекристаллизацией из этанола, в котором карбонаты практически нерастворимы. Однако в большинстве случаев небольшая примесь $H_2O$ и карбонатов не мешает использованию щелочей и указанную очистку не проводят.

Щелочи при плавлении разрушают стекло и фарфор:

$$2NaOH(к) + SiO_2(к) = Na_2SiO_3(к) + H_2O(г);\ \Delta G^\circ_{298} = -100\ кДж.$$

При доступе кислорода щелочи разрушают платину, их плавят в сосудах из серебра, никеля или железа, хранят в полиэтиленовых сосудах. Растворы щелочей нельзя долго хранить в посуде с приплифованными стеклянными пробками и кранами, которые «прилипают» к шлифу (вследствие взаимодействия щелочи со стеклом, а также образования карбонатов при действии $CO_2$ из воздуха).

Твердые щелочи и их концентрированные растворы разрушают живые ткани, поэтому работа с ними требует мер предосторожности (резиновые перчатки, защитные очки). Особенно опасно попадание частиц твердой щелочи в глаза (приводит к слепоте). Это может произойти, если разбивать куски щелочи в ступке, не надев защитные очки.

Гидроксиды ЭOH (за исключением LiOH) термически устойчивы до температуры более 1000 °C, LiOH разлагается при температуре красного каления на $Li_2O$ и $H_2O$.

Из щелочей наибольшее практическое значение имеет едкий натр. Его получают в основном электролизом раствора NaCl. При этом применяют железные катоды и аноды из графита. Вместо графитовых анодов используют также титановые, покрытые тонким слоем смеси оксидов рутения и титана; у этих анодов значительно больший срок службы. Для предотвращения смешивания продуктов электролиза катодное и анодное пространства разделяют асбестовой диафрагмой. При электролизе происходят следующие процессы:

$$\text{на катоде } 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

$$\text{на аноде } 2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2\uparrow$$

На катоде происходит восстановление $H_2O$, а не $Na^+$, так как потенциал $\varphi^\circ$ первого процесса более положителен, в результате у катода накапливается NaOH. Выделяющийся на аноде хлор является таким же ценным продуктом, как и щелочь.

Получаемый данным методом NaOH всегда содержит примесь неразложившегося хлорида натрия. В ряде производств, использующих NaOH, эта примесь недопустима. Свободный от хлорида NaOH получают электролизом с ртутным катодом. В этом случае на катоде выделяется не водород, а натрий, образующий интерметаллиды с ртутью, что делает $\varphi^\circ$ натрия более положительным (получается амальгама). Из электролизера амальгама поступает в разлагатель, наполненный водой. Содержащийся в амальгаме натрий медленно реагирует с водой, образуя NaOH, а не взаимодействующую с водой ртуть возвращают в электролизер. Этим методом получают NaOH высокой чистоты.

Недостаток данного метода – использование сильно ядовитой ртути, пары и мельчайшие брызги которой попадают в отходящие газы – $Cl_2$ и $H_2$. Возникают трудноразрешимые проблемы газоочистки и сброса ее отходов. В современных производствах вместо ртутного способа используют дающие чистый NaOH электролизеры с полимерными мембранами.

Некоторое количество NaOH получают методом, известным еще алхими-

кам – нагреванием раствора соды с известковым молоком [взвесь $Ca(OH)_2$ в воде]

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Для получения NaOH используют также ферритный способ (см. разд. 8.6).

Все щелочные металлы реагируют с кислотами, при этом выделяется водород и образуются соли, например

$$2Э + 2HCl \longrightarrow 2ЭCl + H_2\uparrow$$

Сильно экзотермичные реакции щелочных металлов с галогенами приводят к образованию галогенидов ЭГ. При нагревании с серой образуются сульфиды $Э_2S$ и полисульфиды $Э_2S_n$ [максимальные значения $n$ равны 2(Li), 5(Na) и 6(K, Rb, Cs)]. Для получения сульфидов щелочных металлов можно использовать также реакцию нейтрализации щелочей сероводородом, при избытке $H_2S$ получаются гидросульфиды ЭНS (LiHS малоустойчив).

С азотом щелочные металлы, за исключением Li, непосредственно не реагируют. Литий взаимодействует с азотом даже при комнатной температуре, образуя нитрид $Li_3N$, который легко реагирует с водой

$$Li_3N + 3H_2O \longrightarrow 3LiOH + NH_3$$

Нитриды других щелочных металлов могут быть получены из их паров и азота в электрическом разряде. Они малоустойчивы.

Щелочные металлы с многоосновными кислотами образуют средние соли ($Э_2CO_3$, $Э_2SO_3$, $Э_2SO_4$, $Э_3PO_4$ и т. д.) и кислые (ЭНСО$_3$, ЭНSO$_3$, ЭНSO$_4$, $ЭH_2PO_4$, $Э_2HPO_4$, ЭНS и т. д.). Образование кислых солей – характерная особенность щелочных металлов. Кислых солей щелочных металлов известно очень много, у других элементов они редки. Склонность к образованию кислых солей и их термическая стойкость увеличиваются в ряду Li – Cs. Исследования структуры кристаллов кислых солей показывают, что они часто имеют сложное строение. Например, гидросульфаты могут содержать анионы $(HSO_4)_2^{2-}$, $H_4(SO_4)_3^{2-}$, $H_6(SO_4)_4^{2-}$, которые образуются в результате соединения «простых» анионов ($SO_4^{2-}$, $HSO_4^-$) водородными связями.

Соли щелочных металлов (за исключением Li) обычно хорошо растворимы в воде. Малорастворимых солей известно немного, среди них используемые в качественном и количественном анализе такие реагенты, как

| | |
|---|---|
| $Na[Sb(OH)_6]$ | гексагидроксостибат(V) натрия [гексагидроксоантимонат(V) натрия] |
| $KHC_4H_4O_6$ | гидротартрат калия |
| $KClO_4$ | перхлорат калия |
| $K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$ | гексанитрокобальтат(III) калия и натрия |
| $K_2[PtCl_6]$ | гексахлороплатинат(IV) калия |
| $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 6H_2O$ | ацетат натрия, цинка и уранила |

Растворимость солей щелочных металлов с повышением температуры, как правило, возрастает. В ряду солей Li – Cs тенденция к образованию кристаллогидратов уменьшается (их известно много для лития, меньше – для натрия и совсем мало – для других щелочных металлов), что обусловлено ростом радиуса ионов $Э^+$. В кристаллогидратах ионы щелочных металлов проявляют следующие координационные числа (к. ч.): 4 и 6 у $Li^+$, 6 у $Na^+$ и $K^+$, 8 у $Rb^+$ и $Cs^+$. В разбавленных водных растворах средние значения к. ч. ионов $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, по-видимому, близки соответственно к 5, 6, 6, 7, 7.

Из солей щелочных металлов большое практическое значение имеет карбонат натрия $Na_2CO_3$ (техническое название – кальцинированная сода). Ее получают из хлорида натрия по аммиачному способу, предложенному в 1863 г. Сольве (Бельгия).



В водный раствор, содержащий NaCl и $NH_3$, пропускают газообразный $CO_2$, при этом происходят реакции

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow NH_4HCO_3 \quad (1)$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \longrightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl \quad (2)$$

Реакция (2) протекает в направлении слева направо благодаря сравнительно малой растворимости гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ в воде (≈ 9 г на 100 г $H_2O$ при 20 °С). Соль $NaHCO_3$ отделяют от раствора и нагревают

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (3)$$

Выделяющийся $CO_2$ возвращают в процесс. Дополнительно для реакции (1) подают диоксид углерода $CO_2$, получаемый обжигом известняка:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad (4)$$

На образовавшийся оксид кальция действуют водой и полученный гидроксид $Ca(OH)_2$ вводят в реакцию с $NH_4Cl$ – продуктом реакции (2)

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Выделяющийся аммиак вводят в реакцию (1).

Если суммировать рассмотренные процессы, то можно записать следующее уравнение реакции:

$$2NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

Однако в водном растворе эта реакция не происходит, наоборот, идет обратный процесс. Тем не менее, если проводить реакцию через несколько отдельных стадий, удается получить $Na_2CO_3$. Это объясняется тем, что реакции (3) и (4) идут при нагревании и их равновесие смещено вправо вследствие значительного вклада в величину $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропийной составляющей $T\Delta S$ (в данных реакциях выделяется газ $CO_2$, поэтому $\Delta S \gg 0$).

При получении соды по методу Сольве единственным отходом является $CaCl_2$. К сожалению, пока не решена проблема утилизации этого вещества.

В заключение отметим некоторые особенности химических свойств лития.

Литий существенно отличается от остальных элементов подгруппы IA (особые свойства характерны для всех элементов второго периода). По ряду свойств литий ближе к магнию, чем к щелочным металлам (проявление диагонального сходства элементов в периодической системе). Подобно соответствующим соединениям магния, малорастворимы в воде LiF (аналитическая реакция на катионы $Li^+$), $Li_2CO_3$, $Li_3PO_4$. Гидроксид лития растворим менее других гидроксидов щелочных металлов (12 г LiOH на 100 г $H_2O$ при 20 °С). Как и магний, литий взаимодействует с азотом, давая нитрид $Li_3N$, и сравнительно легко (в отличие от других щелочных металлов) образует с углеродом ацетиленид $Li_2C_2$, а с кремнием – силициды $Li_4Si$ и др.

Кислородсодержащие соединения лития (LiOH, $LiNO_3$, $Li_2CO_3$) при нагревании разлагаются с образованием оксида $Li_2O$

$$4LiNO_3 \longrightarrow 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

Эта реакция обусловлена сильным притяжением небольшого иона $Li^+$ к кислороду соответствующих анионов (при нагревании нитратов других щелочных металлов сначала образуется нитрит $ЭNO_2$).

Малый радиус иона $Li^+$ обусловливает возможность координации лигандов вокруг этого иона, образование большого числа двойных солей *, различных

* Примером двойных солей, содержащих литий, являются двойные сульфаты $ЭLiSO_4$ (Э = Na, K, $NH_4$). Двойными солями называют координационные соединения, известные только в кристаллическом состоянии. Их образование обусловлено теми же причинами, как и образование комплексов.

сольватов, а также высокую растворимость ряда солей лития (в противоположность солям других щелочных металлов) во многих органических растворителях.

6. Применение. Из щелочных металлов наибольшее применение находит натрий. Его используют для получения пероксида натрия, в органических синтезах, для получения ряда технически важных металлов (Ti, Zr, Ta, Nb) металлотермическим методом, как теплоноситель в ядерных реакторах, для осушки органических растворителей.

Металлический калий также применяют в металлотермии и в органических синтезах, причем в синтезах часто используют исключительно активный эвтектический сплав K – Na, 77% (масс.) K, который при комнатной температуре находится в жидком состоянии (затвердевает при −12,5 °C). Из калия получают надпероксид $KO_2$, используемый в подводных лодках и космических кораблях для поглощения $CO_2$ и регенерации кислорода

$$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Для той же цели пригоден и пероксид $Na_2O_2$

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$

При использовании $Na_2O_2$ выделяется меньше кислорода (в расчете на единицу массы поглотителя), но $Na_2O_2$ дешевле $KO_2$.

Литий служит как добавка к некоторым сплавам, его применяют в химических источниках тока, для получения алюмогидрида $Li[AlH_4]$, используемого в качестве восстановителя во многих органических синтезах. Легкий изотоп лития служит для промышленного получения трития

$${}^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He$$

В последние годы в авиации стали использовать как конструкционный материал сплав Al – Li.

Цезий применяют в фотоэлементах (у него очень мала работа выхода электрона).

В значительно большем масштабе, чем свободные щелочные металлы, находят применение их соединения, особенно соли. Хлорид натрия служит для получения $Na_2CO_3$, NaOH, $Cl_2$ и многих других технически ценных веществ. Кроме того, NaCl применяется в производстве мыла, синтетических моющих средств, органических красителей. Хлорид натрия – приправа к пище и консервирующее средство в пищевой промышленности.

Добываемый из природных залежей хлорид калия используют как удобрение.

Широкое применение находят $Na_2CO_3$ (производство алюминия, получение стекла, мыловарение и др.), NaOH (промышленность искусственного волокна, красителей, очистка нефтепродуктов и др.), $Na_2O_2$ (отбелка, дезинфекция и др.), $Na_2SO_4$ и $K_2CO_3$ (производство стекла и др.), $KNO_3$ (удобрения и др.) и многие другие соединения натрия и калия. LiOH используется как добавка к электролиту в щелочных аккумуляторах, увеличивающая срок их службы, $Li_2O$ входит в состав специальных сортов стекла, обладающих низкой температурой плавления.

*Дополнение*

$w = 0$

Металлы. Li, Na, K, Rb, Cs – реш. кубическая объемноцентрированная, $d$(Э – Э) соответственно 310, 380, 470, 496 и 534 пм. Пары Na, K и Rb имеют соответственно красную, фиолетовую и оранжевую окраску. Расстояние $d$(Э – Э) в молекулах $Э_2$ (пм): 267 ($Li_2$), 308 ($Na_2$), 393 ($K_2$), 432 ($Rb_2$), 455 ($Cs_2$).



$w = +1$

Гидриды. Т. пл. (°C): 691 (LiH), ≈ 800 (NaH), ≈ 400 (KH), ≈ 400 (RbH), ≈ 400 (CsH); $d$(Э – H) в кристаллах (пм): 204 (LiH), 244 (NaH), 285 (KH); 302 (RbH), 319 (CsH); для молекулы LiH $d$(Li – H) = 160 пм, $\mu = 1{,}96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Оксиды. $Li_2O$ – т. пл. 1570 °C, т. кип. 2600 °C; т. разл. $Э_2O$ (0 °C): > 1000 ($Li_2O$), 400 ($Na_2O$), 400 ($Rb_2O$), 300 ($Cs_2O$) (при термическом разложении образуются $Э_2O_2$ и Э).

Пероксиды. $Li_2O_2$ получают действием 30%-ного $H_2O_2$ на LiOH, $Li_2O_2$ разл. при 342 °C; т. пл. $Э_2O_2$ (°C): 596 ($Na_2O_2$), 490 ($K_2O_2$), 567 ($Rb_2O_2$), 597 ($Cs_2O_2$). Кристаллогидраты и пероксогидраты: $Li_2O_2 \cdot H_2O$, $Li_2O_2 \cdot 2H_2O \cdot H_2O_2$; $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$; $Na_2O_2 \cdot 4H_2O$; $Na_2O_2 \cdot 4H_2O \cdot 2H_2O_2$; $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$; $Rb_2O_2 \cdot 4H_2O_2$; $Cs_2O_2 \cdot 4H_2O_2$.

Надпероксиды. $KO_2$ – оранжевый, т. пл. 535 °C; $RbO_2$ – коричневый, т. пл. 412 °C; $CsO_2$ – желтый, т. пл. 450 °C.

Озониды. Получение: $4KOH + 4O_3 \longrightarrow 4KO_3 + 2H_2O + O_2$. Ион $O_3^-$ имеет угловое строение, валентный угол ≈ 100°, $d$(O – O) = 134 – 142 пм. $KO_3$(к), $RbO_3$(к), $CsO_3$(к) – красные, парамагнитные, разл. соответственно при 60, 100, 100 °C.

Гидроксиды. Т. пл. (°C): 473 (LiOH), 321 (NaOH), 405 (KOH), 382 (RbOH), 346 (CsOH). При 20 °C образуют кристаллогидраты ЭОН·$H_2O$; в паре при $t$ < 1000 °C ЭОН димеризованы; молекулы ЭОН угловые, $d$(Э – O) (пм): 218 (KOH), 230 (RbOH), 240 (CsOH).

Галогениды. ЭГ, Э = Li – Rb и CsF – реш. NaCl; CsГ (Г = Cl – I) – реш. CsCl. Т. пл. и т. кип. (°C): 870 и 1724 (LiF), 614 и 1397 (LiCl), 550 и 1310 (LiBr), 449 и 1190 (LiI), 997 и 1785 (NaF), 801 и 1465 (NaCl), 755 и 1392 (NaBr), 662 и 1304 (NaI), 880 и 1502 (KF), 776 и 1407 (KCl), 735 и 1383 (KBr), 723 и 1330 (KI), 798 и 1408 (RbF), 726 и 1395 (RbCl), 682 и 1352 (RbBr), 642 и 1304 (RbI), 684 и 1253 (CsF), 646 и 1295 (CsCl), 638 и 1297 (CsBr), 622 и 1280 (CsI). В газовой фазе существуют молекулы $Э_2Г_2$, форма плоская ромбическая, $d$(Li – Г) (пм): 223 (Cl), 235 (Br), 254 (I); ∠ГЛiГ (°): 108 (Cl), 110 (Br), 116 (I).

Кристаллогидраты галогенидов: LiCl·$H_2O$, LiBr·$2H_2O$, LiI·$3H_2O$, NaCl·$2H_2O$ (устойчив при $t$ < 0 °C); NaBr·$2H_2O$, NaI·$2H_2O$, KF·$2H_2O$, KF·$4H_2O$, RbF·$3H_2O$, RbF·$1{,}5H_2O$, CsF·$^2/_3H_2O$, CsF·$1{,}5H_2O$; другие галогениды кристаллогидратов не образуют, NaI·$4NH_3$ – строение $[Na(NH_3)_4]^+I^-$, т. пл. +3 °C, разл. при ≈ 25 °C. Другие соли щелочных металлов рассмотрены также в последующих разделах, посвященных неметаллам.

## 7.2. ПОДГРУППА IIA (БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ, РАДИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для всех элементов подгруппы IIA характерна степень окисления +2. Важнейшие соединения этих элементов: BeO, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, MgO, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCO_3$, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCO_3$, $Sr(OH)_2$, $SrCO_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Кальций, стронций, барий и радий называют *щелочноземельными металлами* (во времена алхимии и позднее многие оксиды металлов считали разновидностями земли, «землями»).

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: Be $6 \cdot 10^{-4}$%, Mg 2,1%, Ca 2,96%, Sr $3{,}4 \cdot 10^{-2}$%, Ba $6{,}5 \cdot 10^{-2}$%, Ra $1 \cdot 10^{-10}$%. Таким образом, Mg и Ca широко распространены в природе, Sr и Ba – мало распространены, Be – редкий элемент, Ra в ничтожных количествах сопутствует урану, при распаде которого он образуется. В свободном состоянии элементы подгруппы IIA не встречаются (в очень небольших количествах найден только самородный магний). Магний и кальций входят в состав многих

природных силикатов, алюмосиликатов и карбонатов, например $2MgO \cdot SiO_2$ – оливин, $MgO \cdot Al_2O_3$ – шпинель, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ – тальк, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – анортит (кальциевый полевой шпат), $CaO \cdot SiO_2$ – волластонит, $MgCO_3$ – магнезит, $CaCO_3$ – известняк, мрамор, мел.

В результате механического разрушения, действия силикобактерий, гидролиза и действия $CO_2$ соединения Mg и Ca переходят в речную воду; из рек $Mg^{2+}$ и $Ca^{2+}$ попадают в океан. Морские животные используют соединения кальция для построения скелетов и панцирей, которые после смерти организмов скапливаются на дне, в результате образуются залежи $CaCO_3$. В природе встречается также $CaCO_3$ небиологического происхождения. Магний накапливается в морской воде, и по мере ее испарения формируются месторождения карналлита $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. В нашей стране имеются очень большие залежи бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Содержание в природной воде ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ обусловливает ее жесткость. В жесткой воде плохо пенится мыло, представляющее собой смесь натриевых солей стеариновой и пальмитиновой кислот (получающиеся по обменной реакции кальциевые и магниевые соли этих кислот малорастворимы). При нагревании и испарении жесткой воды образуется накипь, состоящая из карбоната кальция и магния (результат термического разложения растворенных в воде гидрокарбонатов) и сульфата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (его растворимость уменьшается при повышении температуры). Применение жесткой воды невозможно в ряде производств (текстильной и др.).

Жесткость выражают в ммоль/л (ммоль ионов $Mg^{2+}$ и $Ca^{2+}$ в 1 л воды). Воду с жесткостью менее 2 ммоль/л называют мягкой, от 2 до 10 ммоль/л – средней степени жесткости, более 10 ммоль/л – жесткой. Различают *временную* жесткость, обусловленную содержанием гидрокарбонатов, и *постоянную*, связанную с присутствием других солей Mg и Ca (сульфаты, хлориды).

Временную жесткость можно устранить кипячением воды, при этом происходит разложение гидрокарбонатов

$$Э(HCO_3)_2 \longrightarrow ЭCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

Постоянную жесткость устраняют введением некоторых реагентов, в частности $Na_2CO_3$ или $Ca(OH)_2$, при этом образуются малорастворимые соединения $CaCO_3$ или $Mg(OH)_2$. Используют также метод ионного обмена – жесткую воду пропускают через слой катионита, обменивающего $Na^+$ или $H^+$ на $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$.

Для предотвращения образования накипи эффективна обработка воды магнитным полем. Обычно для этого в трубопровод, питающий котел водой, встраивают устройство, содержащее постоянный магнит. Обработка магнитным полем не устраняет осадок малорастворимых солей, но он образуется в виде легко удаляемой взвеси, а не плотной корки накипи. Природа и механизм действия магнитного поля пока остаются неясными.

Бериллий встречается в основном в виде редкого полудрагоценного минерала берилла $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, содержащего обычно примесь $Fe^{+3}$, которая придает минералу слабую зеленовато-голубую окраску. Интенсивно окрашенные разновидности берилла – драгоценный камень аквамарин и изумруд (с примесью $Cr^{+3}$) – самый дорогой после алмаза из драгоценных камней. Разработан метод получения искусственного изумруда при 15 ГПа и 1600 °С.

Наиболее известные минералы стронция и бария являются сульфатами. Это $SrSO_4$ – целестин и $BaSO_4$ – барит (тяжелый шпат). Несколько реже встречаются карбонаты $SrCO_3$ – стронцианит, $BaCO_3$ – витерит.

**3. Получение.** Первой стадией производства бериллия является вскрытие руды. Концентрат, содержащий берилл, спекают с известью, затем обработкой полученного сплава серной кислотой извлекают $BeSO_4$ и из него готовят $Be(OH)_2$. Далее гидроксид переводят в оксид BeO и хлорируют его в смеси с углем до $BeCl_2$. Смесь $BeCl_2$ с NaCl (хлорид натрия необходим для снижения температуры плавления и увеличения электропроводности) в расплавленном состоянии (350 °С) подвергают электролизу. Металл, получаемый в виде чешуек, отмывают от электролита и сплавляют в атмосфере аргона.



Применяют также магнийтермическое восстановление фторида бериллия:

$$Mg + BeF_2 \longrightarrow MgF_2 + Be$$

Реакцию проводят в индукционной электрической печи при 1000 °С. Затем полученную массу нагревают до 1300 °С для расплавления бериллия и отделения его от шлака $MgF_2$.

Изделия из бериллия изготавливают металлокерамическим методом (см. ниже).

Магний в основном получают электролизом расплава $MgCl_2$ (с добавками от других хлоридов, в частности KCl) с использованием стальных катодов и графитовых анодов. Для получения Mg могут служить также реакции

$$Si + 2MgO + 2CaO \xrightarrow{1200\ ^\circ C} 2CaO \cdot SiO_2 + 2Mg\uparrow$$

$$C + MgO \xrightarrow{2000\ ^\circ C} CO\uparrow + Mg\uparrow$$

Магний выделяется в виде пара. Смещение равновесия второй реакции в обратную сторону предотвращают быстрым охлаждением пара Mg («закалка» равновесия). Образование CO (а не $CO_2$) в данном и аналогичных ему процессах карботермического восстановления обусловлено тем, что при высоких температурах равновесие реакции

$$C\ (графит) + CO_2(г) \longrightarrow 2CO(г)$$

смещено вправо ($\Delta S \gg 0$).

Магний можно очищать от примесей перегонкой.

Основным методом производства кальция является электролиз расплавленного хлорида в смеси с KCl или $CaF_2$. При этом используют графитовый анод, а в качестве катода – жидкий сплав кальция с медью, содержащей в начале процесса 30–35% Ca, а в конце 62–65% Ca. Из полученного сплава отгоняют в вакууме часть кальция и снова вводят сплав в электролитический процесс.

Другой метод получения кальция – алюмотермический:

$$2Al + 6CaO \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3Ca\uparrow$$

Брикеты из CaO и алюминиевого порошка загружают в реактор из хромоникелевой стали и нагревают в вакууме при 1200 °С; выделяющиеся пары кальция конденсируют.

Алюмотермический метод применяют также для получения стронция и бария

$$2Al + 4SrO(BaO) \longrightarrow SrO(BaO) \cdot Al_2O_3 + 3Sr(Ba)\uparrow$$

В наибольших количествах (сотни тысяч тонн в год) производят магний, кальция получают значительно меньше. Объем производства бериллия сравнительно невелик вследствие дорогого сырья, хотя потребность в этом металле большая. Бария и стронция, имеющих небольшое применение, производят несколько десятков тонн в год.

**4. Свойства.** Металлы серебристо-белого цвета, причем блестящими остаются на воздухе только Be и Mg, а Ca, Sr и Ba быстро покрываются пленкой из оксидов и нитридов, которая не обладает защитными свойствами (в отличие от оксидной пленки на поверхности Be и Mg); при хранении на воздухе Ca, Sr и Ba разрушаются. Температуры плавления и твердость металлов подгруппы IIA значительно выше, чем щелочных. Барий по твердости близок к свинцу, но в отличие от последнего при разрезании легко крошится, разделяясь на отдельные кристаллы; бериллий имеет твердость стали, но хрупок.

Радий сильно радиоактивен, период полураспада его 1620 лет; подвергаясь $\alpha$-распаду, он превращается в радон. Некоторые свойства металлов подгруппы IIA указаны в табл. 3.2.

*Таблица 3.2. Некоторые свойства металлов подгруппы бериллия*

| Металл | Т. пл., °С | Т. кип., °С | $\rho$, г/см$^2$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Be | 1287 | 2507 | 1,84 | −1,847 ($Be^{2+}/Be$) |
| Mg | 650 | 1095 | 1,74 | −2,363 ($Mg^{2+}/Mg$) |
| Ca | 842 | 1495 | 1,55 | −2,87 ($Ca^{2+}/Ca$) |
| Sr | 768 | 1390 | 2,63 | −2,888 ($Sr^{2+}/Sr$) |
| Ba | 727 | 1560 | 3,63 | −2,905 ($Ba^{2+}/Ba$) |
| Ra | 969 | ≈1500 | ≈5,8 | −2,92 ($Ra^{2+}/Ra$) |

Щелочноземельные металлы растворяются в жидком аммиаке, образуя растворы, обладающие металлической проводимостью. При испарении из них аммиака при низкой температуре выделяются кристаллические комплексы $[Э(NH_3)_6]^0$ с металлическим блеском (похожи на бронзу), обладающие электронной проводимостью.

В парообразном состоянии Be и его аналоги одноатомны (в молекулах $Э_2$ валентные электроны находились бы в равном числе на связывающих и разрыхляющих орбиталях).

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов IIA подгруппы $ns^2$. Поскольку заряд ядра атомов этих элементов на единицу больше, чем у атомного ядра щелочных металлов тех же периодов, внешние электроны сильнее притягиваются к ядру. Это обусловливает более высокую энергию ионизации атомов и меньшую химическую активность бериллия и его аналогов, чем у щелочных металлов. Другой причиной меньшей активности бериллия и его аналогов является большая прочность их кристаллических решеток.

Металлы подгруппы IIA – сильные восстановители.

Значения стандартного электродного потенциала для бериллия и его аналогов близки к значениям $\varphi^\circ$ для щелочных металлов, хотя энергии ионизации атомов элементов подгруппы IIA значительно больше, чем для щелочных металлов, но это различие в энергиях ионизации компенсируется более высокими энергиями гидратации катионов элементов подгруппы IIA.

Наблюдается четкая параллельная закономерность в изменении различных свойств элементов в рядах Li – Cs и Be – Ba, два примера этого представлены на рис. 3.2.

Доля ковалентной связи в соединениях элементов подгруппы IIA значительно больше, чем в соединениях щелочных металлов. Наиболее значительна она в галогенидах бериллия, которые по свойствам являются промежуточными между соединениями металлов и неметаллов. Т. кип. галогенидов бериллия (за исключением наиболее ионного $BeF_2$) лежит в пределах 400–500 °С, в расплавленном состоянии они мало ионизированы (электропроводность жидкого $BeCl_2$ в ≈ 1000 раз меньше, чем жидкого NaCl).

Для солей рассматриваемых металлов характерно образование кристаллосольватов и, в частности, кристаллогидратов. Известен также ряд других комплексов $Э^{2+}$. Их прочность обычно уменьшается при переходе от $Be^{2+}$ к $Ba^{2+}$.

Гидратированные ионы бериллия и его аналогов, как и ионы других *s*- и *p*-элементов, бесцветны. Средние значения координационных чисел ионов $Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$ в разбавленных водных растворах, по-видимому, близки соответственно к 4, 6, 7, 8, 8. Большинство соединений элементов группы IIA также бесцветно (если бесцветен анион). Соли $Be^{2+}$ и $Mg^{2+}$ гидролизуются, соли $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Ra^{2+}$, содержащие анион сильной кислоты, гидролизу не подвергаются.

Бериллий существенно отличается от остальных элементов группы IIA – сказывается малый радиус $r_i$ и большое значение ионного потенциала



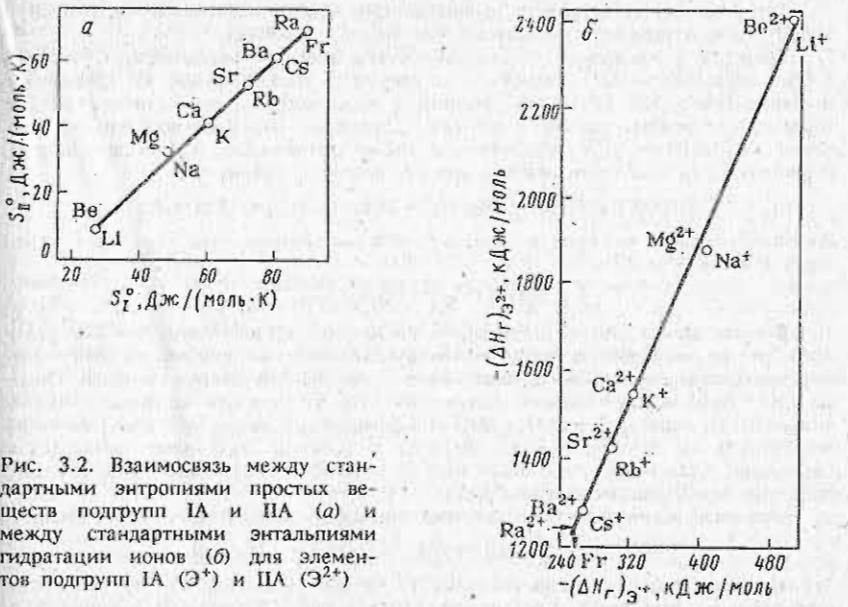



Рис. 3.2. Взаимосвязь между стандартными энтропиями простых веществ подгрупп IA и IIA (*а*) и между стандартными энтальпиями гидратации ионов (*б*) для элементов подгрупп IA ($Э^+$) и IIA ($Э^{2+}$)

$z/r_i$ (где $z$ – заряд иона), а также наличие в ионе $Be^{2+}$ лишь одной (гелиевой) электронной оболочки. Значительное поляризующее действие $Be^{2+}$ на анионы приводит к тому, что в соединениях бериллия появляется значительная доля ковалентной связи.

По химическим свойствам бериллий во многом сходен с алюминием (диагональное сходство в периодической системе элементов), в частности, как и алюминий, бериллий химически растворяется в растворах щелочей, но не подвергается действию конц. $HNO_3$ (пассивируется). Поэтому Be долгое время считали трехвалентным и приписывали ему неправильную атомную массу. Эту ошибку исправил Д. И. Менделеев при открытии Периодического закона.

**5. Соединения.** Кальций, стронций и барий при нагревании легко реагируют с водородом, образуя гидриды $ЭH_2$. Это кристаллические вещества, окисляющиеся на воздухе и реагирующие с водой, например:

$$CaH_2(к) + O_2(г) = Ca(OH)_2(к);\ \Delta G^\circ = -328\ кДж$$

$$CaH_2(к) + 2H_2O(ж) = Ca(OH)_2(к) + 2H_2(г);\ \Delta G^\circ = -272\ кДж$$

Магний взаимодействует с водородом только при высоком давлении в присутствии катализатора ($I_2$). Бериллий непосредственно с водородом не взаимодействует, гидрид бериллия получают по реакции, протекающей в среде диэтилового эфира

$$BeCl_2 + 2LiH \longrightarrow BeH_2 + 2LiCl$$

Гидриды бериллия и магния – твердые вещества, разлагающиеся при слабом нагревании на металл и водород. Это полимерные соединения, их формулы часто записывают как $(BeH_2)_n$ и $(MgH_2)_n$.

Термическая стабильность гидридов $ЭH_2$ увеличивается в ряду $BeH_2 - MgH_2 - CaH_2$ и немного уменьшается при переходе к $BaH_2$.

Сродство к кислороду у бериллия и его аналогов очень велико, энергии Гиббса образования $\Delta G_f^\circ$ оксидов этих элементов отрицательны, их абсолютное значение более 500 кДж/моль. Магний в виде порошка или ленты горит на воздухе ослепительно ярким пламенем. Вследствие большого абсолютного значения $\Delta G_f^\circ(MgO) = -569$ кДж/моль, а также доступности магния его широко используют для получения многих простых веществ, например

$$3Mg(к) + B_2O_3(к) = 3MgO(к) + 2B(ам);\ \Delta G^\circ = -523\ кДж$$

Восстановительная активность магния настолько велика, что магниевая лента горит в атмосфере $CO_2$

$$2Mg + CO_2 \longrightarrow 2MgO + C$$

В промышленности и лаборатории оксиды элементов подгруппы IIA получают не из металлов, а термическим разложением их карбонатов или гидроксидов. Оксид бария BaO удобно также получать нагреванием нитрата. Оксиды ЭО – твердые, тугоплавкие соединения. Их химическая активность увеличивается при переходе от BeO к BaO. На компактный оксид BeO при комнатной температуре не действуют вода, кислоты и щелочи; MgO легко реагирует с кислотами; CaO бурно взаимодействует не только с кислотами, но и с водой; BaO еще более реакционноспособен.

При нагревании BaO в присутствии кислорода образуется пероксид бария

$$BaO(к) + {}^1/_2\,O_2(г) = BaO_2(к);\ \Delta G^\circ = -21\ кДж$$

Так как для этого процесса $\Delta S < 0$ ($\Delta S^\circ = -105$ Дж/(моль·К), то лишь при сравнительно невысоких температурах (до $\approx 600$ °С) реакция протекает в направлении слева направо, но уже при $\approx 800$ °С она интенсивно идет в обратном направлении. Таким образом, нагревая BaO на воздухе, можно поглощать кислород, и при более сильном нагревании $BaO_2$ выделять кислород в чистом виде, а образующуюся BaO снова вводить в реакцию. В прошлом веке этот процесс применяли в промышленности для получения кислорода из воздуха (метод Брина).

Пероксиды других металлов подгруппы IIA получают, действуя концентрированным раствором пероксида водорода на гидроксиды. Стабильность $ЭO_2$ уменьшается при переходе от $BaO_2$ к $MgO_2$ ($BeO_2$ неизвестен).

В воде пероксиды $ЭO_2$ мало растворимы, они подвергаются сильному гидролизу и разлагаются даже слабыми кислотами, образуя соль и $H_2O_2$. Для получения $H_2O_2$ раньше использовали реакцию

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

Взаимодействие с водой термодинамически возможно для всех рассматриваемых металлов

$$Э + 2H_2O \longrightarrow Э(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Поверхность бериллия покрыта прочной пленкой оксида, так что этот металл не реагирует с $H_2O$ даже при температуре красного каления. Магний устойчив в холодной воде, но интенсивно взаимодействует с кипящей водой. Металлы Ca, Sr, Ba быстро реагируют с $H_2O$, скорость реакции бария примерно такая же, как и для лития.

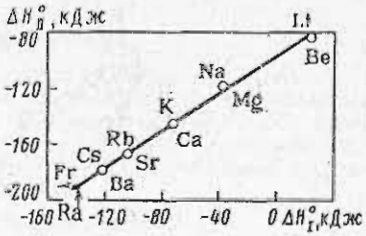
Гидроксиды элементов подгруппы IIA $Э(OH)_2$ – более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства гидроксидов увеличиваются от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$: $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ – слабые основания, $Ba(OH)_2$ – щелочь. Усиление основных свойств от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$ проявляется и в том, что для реакции

$$Э(OH)_2(к) + CO_2(г) = ЭCO_3(к) + H_2O(ж)$$

$\Delta G^\circ$ данных реакций составляет (кДж): 25 для $Be(OH)_2$, –38 для $Mg(OH)_2$,



Рис. 3.3. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями реакций $Э(OH)_2(к) + CO_2(г) = ЭCO_3(к) + H_2O(ж)$ (I) и $2ЭOH(к) + CO_2(г) = Э_2CO_3(к) + H_2O(ж)$ (II)




– 75 для $Ca(OH)_2$, – 110 для $Sr(OH)_2$, – 147 для $Ba(OH)_2$. На примере этих реакций можно также проиллюстрировать параллельную закономерность в изменении свойств соединений подгрупп IIA и IA (рис. 3.3). Растворимость $Э(OH)_2$ увеличивается при переходе от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$; так, для $Be(OH)_2$ она ничтожно мала, а для $Ba(OH)_2$ при 20 °С составляет $\approx 40$ г/л.

Гидроксид магния растворяется в растворе $NH_4Cl$, при этом происходит реакция

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow MgCl_2 + 2NH_3\cdot H_2O$$

Протекание данного процесса слева направо обусловлено тем, что $Mg(OH)_2$ более сильное основание, чем гидрат аммиака $NH_3\cdot H_2O$, диссоциацию которого подавляет $NH_4Cl$. Кроме того, протеканию реакции в указанном направлении способствует образование в растворе комплексов $[MgCl_3]^-$ и $[MgCl_4]^{2-}$. В химическом анализе используют прием добавления $NH_4Cl$ для предотвращения образования осадка $Mg(OH)_2$, когда это нежелательно. Металлический Mg бурно реагирует с водой при добавлении $NH_4Cl$ с выделением водорода, так как $NH_4Cl$ растворяет защитную пленку $Mg(OH)_2$ на поверхности металла.

Обезвоживание гидроксидов в ряду $Be(OH)_2 - Ba(OH)_2$ достигается при нагревании:

$$Э(OH)_2 \longrightarrow ЭO + H_2O$$

Гидроксиды $Э(OH)_2$ образуются из оксидов с меньшим выделением энергии, чем гидроксиды щелочных металлов $ЭOH$ из $Э_2O$, это объясняется большей энергией образования кристаллических структур ЭО. Поэтому $Э(OH)_2$ термически менее стабильны, они теряют воду до плавления (дегидратация оксидов щелочных металлов до плавления наблюдается только у LiOH).

Металлы подгруппы IIA легко реагируют с кислотами с образованием солей и выделением водорода. Реакция с азотной кислотой протекает более сложно, в зависимости от ее концентрации образуются различные продукты восстановления. В частности, среди продуктов взаимодействия с разб. $HNO_3$ значительную долю составляет $NH_4NO_3$:

$$4Э + 10HNO_3 \longrightarrow 4Э(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Бериллий взаимодействует с щелочами

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Бериллий и его аналоги при нагревании с галогенами образуют галогениды $ЭГ_2$. Их получают также по реакции галогеноводородов HГ с металлами или $Э(OH)_2$. Галогениды $ЭГ_2$ – кристаллические вещества ($BeF_2$ существует также в виде стекловидной массы), большинство из них очень хорошо растворяется в воде (практически нерастворимы фториды Mg, Ca, Sr, Ba); образуют кристаллогидраты. Чистые безводные галогениды $MgI_2$ и $CaI_2$ нельзя получить нагреванием на воздухе кристаллогидратов солей, так как при этом происходит гидролиз соли и получается продукт, содержащий примесь оксида-галогенида, например $Mg_2OCl_2$. Обычно безводные $ЭГ_2$ получают, нагревая кристаллогидраты этих солей в токе галогеноводорода. Еще более подвержены

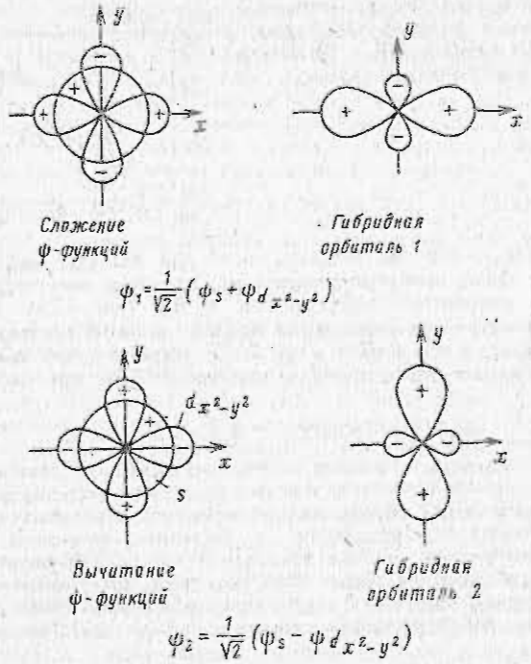



Рис. 3.4. Построение гибридных *sd*-орбиталей из *s*- и *d*-орбиталей

гидролизу галогениды бериллия. Безводные галогениды Be получают, действуя $Г_2$ или HГ на металл при высокой температуре.

Существующие при высокой температуре в газовой фазе молекулы $BeГ_2$ линейны. Их структура объясняется *sp*-гибридизацией валентных орбиталей атома Be. Можно было ожидать, что молекулы $ЭГ_2$ аналогов бериллия имеют ту же конфигурацию. Однако структурные исследования (1963 г.) показали, что некоторые молекулы $ЭГ_2$ изогнуты. Это установили по отклонению пучка молекул $ЭГ_2$ в неоднородном электрическом поле, следовательно, дипольный момент этих молекул не равен нулю, что может быть обусловлено только их угловой формой. Изогнутую структуру имеют молекулы $MgF_2$, $CaF_2$, $SrF_2$ и все галогениды бария $BaГ_2$, остальные молекулы $ЭГ_2$ линейны.

Угловую форму молекул некоторых $ЭГ_2$ объясняют *sd*-гибридизацией атомных орбиталей. У атома Be валентные электроны находятся во втором слое, где нет *d*-орбиталей, поэтому для него *sd*-гибридизация невозможна. У следующих за бериллием элементов с ростом порядкового номера уменьшается различие энергий переходов $ns \longrightarrow np$ и $ns \longrightarrow nd$ (в кДж/моль):

| | Mg | Ca | Sr | Ba |
|---|---|---|---|---|
| *sp*-состояние | 230 | 180 | 167 | 146 |
| *sd*-состояние | 293 | 243 | 159 | 109 |

и становится все более вероятным вклад *d*-орбиталей в образование связи. Рис. 3.4 иллюстрирует образование *sd*-гибридных орбиталей; видно, что угол между осями электронных облаков этих орбиталей равен 90°.

При взаимодействии металлов подгруппы IIA с серой образуются сульфиды ЭS. Удобнее их получать восстановлением сульфатов $ЭSO_4$ углем

$$BaSO_4 + 4C \xrightarrow{t} BaS + 4CO$$



Сульфиды ЭS подвержены гидролизу

$$ЭS + 2H_2O \longrightarrow Э(OH)_2 + H_2S$$

Процесс усиливается в ряду BaS – BeS; BeS и MgS гидролизуются полностью.

Рассматриваемые металлы реагируют с азотом почти также интенсивно, как и с кислородом (для MgO $\Delta G_f^\circ = -569$ кДж/моль, для $Mg_3N_2$ $\Delta G_f^\circ = -401$ кДж/моль). Значительное количество нитрида магния наряду с оксидом образуется при горении магния на воздухе. Нитриды $Э_3N_2$ – тугоплавкие кристаллические вещества. Они необратимо гидролизуются:

$$Э_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Э(OH)_2 + 2NH_3$$

Карбиды элементов подгруппы IIA получают при высокотемпературном взаимодействии (в электропечи) оксидов ЭО с углеродом, например:

$$CaO + 3C \xrightarrow{2000\ ^\circ C} CaC_2 + CO$$

Рассматриваемые металлы образуют карбиды различного состава и строения. Так, известны $Be_2C$, $Mg_2C_3$, $BeC_2$, $MgC_2$, $CaC_2$, $SrC_2$, $BaC_2$. Карбиды необратимо гидролизуются:

$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + CH_3C \equiv CH$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Таким образом, карбид $BeC_2$ – производное метана (в этом бериллий сходен с алюминием), $Mg_2C_3$ можно рассматривать как производное пропина, $CaC_2$ – ацетилена. Наибольшее практическое значение имеет карбид кальция, который используют для получения ацетилена и в других химических процессах. Кристаллическая решетка $CaC_2$ аналогична решетке NaCl: в ее узлах попеременно расположены атомы Ca и группы $C_2$ (рис. 3.5).

Из солей металлов подгруппы IIA хорошо растворимы в воде нитраты $Э(NO_3)_2$, перхлораты $Э(ClO_4)_2$, ацетаты $Э(CH_3COO)_2$. Термическая стабильность нитратов возрастает при переходе от $Be(NO_3)_2$ к $Ba(NO_3)_2$. Большинство же солей элементов подгруппы IIA мало растворимы в воде. К ним относятся сульфаты (кроме $BeSO_4$ и $MgSO_4$), карбонаты, оксалаты (кроме $BeC_2O_4$), силикаты, фосфаты, арсенаты, фториды (кроме $BeF_2$). С ростом порядкового номера элемента растворимость солей и склонность к образованию кристаллогидратов обычно снижаются. На свойстве незначительной растворимости фосфата $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, оксалатов $ЭC_2O_4$ (где Э = Ca, Sr, Ba), $BaSO_4$, $BaCrO_4$ и $CaF_2$ основан метод обнаружения и количественного определения соответствующих катионов и анионов.

Сульфаты $ЭSO_4$ (где Э = Ca, Sr, Ba, Ra) – одни из наименее растворимых соединений данных металлов. Их растворимость снижается при переходе от $CaSO_4$ к $BaSO_4$.

Карбонаты элементов подгруппы IIA получают действием $CO_2$ на гидроксиды или обменными реакциями в растворах солей $Э^{2+}$ с карбонатами щелочных металлов. Карбонаты $BeCO_3$ и $MgCO_3$ легко гидролизуются, образуя основные карбонаты. Основные карбонаты бериллия имеют переменный состав, магний образует карбонат состава $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, легко отщепляющий одну молекулу $H_2O$. Средние карбонаты $MgCO_3$ и $BeCO_3$ могут быть получены из водного раствора только при наличии избытка $CO_2$. Ниже 16 °C выделяется $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, при более высокой температуре – кристаллогидраты с тремя или одной молекулой $H_2O$. Карбонат бериллия осаж-

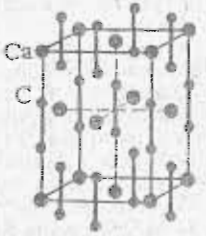



Рис. 3.5. Кристаллическая решетка карбида кальция

дается в виде $BeCO_3 \cdot 4H_2O$. Карбонаты Ca, Sr, Ba выделяются из растворов без кристаллизационной воды.

При действии $CO_2$ (избыток) на осадок карбоната кальция он растворяется, образуя гидрокарбонат

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

В меньшей степени аналогичная реакция идет с образованием гидрокарбоната магния. Гидрокарбонаты $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ существуют только в растворе. При нагревании карбонаты разлагаются

$$ЭCO_3 \rightleftharpoons ЭO + CO_2$$

В больших масштабах эту реакцию проводят с $CaCO_3$ для получения CaO и $CO_2$. Константа равновесия процесса $K_p = p_{CO_2}$. Таким образом, каждой температуре отвечает определенное равновесное давление $CO_2$ над карбонатом, которое увеличивается с повышением температуры. Температурой разложения карбонатов $ЭCO_3$ считают ту, при которой $p_{CO_2} = 101$ кПа.

Термическая устойчивость карбонатов при переходе от $BeCO_3$ к $BaCO_3$ возрастает – крупные катионы $Э^{2+}$ слабо оттягивают кислород от аниона $CO_3^{2-}$. Так, темп. разл. карбонатов Mg, Ca, Sr и Ba равны соответственно 350, 897, 1350 и 1450 °C. Эту закономерность подтверждают значения $\Delta G^\circ$ термической диссоциации карбонатов (кДж/моль): −21 для $BeCO_3$, 66 для $MgCO_3$, 130 для $CaCO_3$, 183 для $SrCO_3$, 218 для $BaCO_3$. Таким образом, при стандартных условиях $BeCO_3$ термодинамически неустойчив. Карбонаты $ЭCO_3$ менее стабильны, чем карбонаты щелочных металлов, сказывается различие в заряде и радиусе катиона. Так, если для $CaCO_3$ энергия Гиббса $\Delta G^\circ$ термической диссоциации равна 130 кДж/моль, то для $K_2CO_3$ она составляет 351 кДж/моль. Из карбонатов можно получать оксиды не только по реакциям разложения, но и по реакциям, которые происходят при более низкой температуре, например:

$$C + ЭCO_3 \longrightarrow 2CO + ЭO$$

Это обусловлено действием энтропийного фактора – выделяются 2 моль газообразного CO. Например, для реакций

$$CaCO_3(к) \longrightarrow CaO(к) + CO_2(г),$$

$$C(графит) + CaCO_3(к) \longrightarrow 2CO(г) + CaO(к)$$

изменение энтропии $\Delta S^\circ$ равно соответственно 159 и 335 Дж/К (хотя $\Delta G^\circ_{298}$ составляют 130 и 251 кДж).

Несмотря на то что для реакции разложения карбоната бария $\Delta G^\circ_{298}$ значительно меньше, чем для реакции разложения нитрата

$$BaCO_3 \longrightarrow BaO + CO_2$$

$$Ba(NO_3)_2 \longrightarrow BaO + 2NO_2 + {}^1/_2\,O_2,$$

вторая реакция протекает легче, так как $\Delta S^\circ_2 \gg \Delta S^\circ_1$.

В заключение рассмотрим особенности химических свойств бериллия и магния.

Как указывалось выше, в соединениях бериллия имеется значительная доля ковалентной связи. Это проявляется в сравнительно небольшой электропроводности их расплавов (даже $BeF_2$), в гидролизе солей по катиону, в растворимости ряда соединений Be в органических растворителях. В кристаллах, растворах, комплексах (в том числе существующих в газовой фазе) атом Be имеет координационное число 4. С лигандами он образует четыре химические связи, которые близки к ковалентным, две из них – донорно-акцепторные. Расположение связей тетраэдрическое, что свидетельствует о $sp^3$-гибридизации валентных орбиталей атома Be.



Гидроксид бериллия амфотерен, в кислой и щелочной средах он образует комплексы:

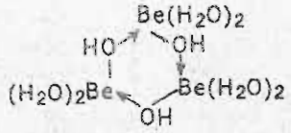
$$Be(OH)_2 + 2H^+ + 2H_2O \longrightarrow [Be(H_2O)_4]^{2+}$$

$$Be(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$$

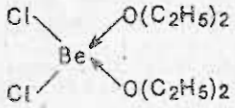
Аналогичные процессы протекают в расплавах:

$$BeO + SiO_2 \xrightarrow{t} BeSiO_3, \quad BeO + Na_2O \xrightarrow{t} Na_2BeO_2$$

Гидроксобериллаты устойчивы только в сильнощелочных растворах, в нейтральной среде они почти нацело гидролизуются. Гидролизу подвергается также ион $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, при этом образуются различные продукты, в том числе и полиядерные комплексы $(Be_2OH)^{3+}$, $(BeOH)_3^{3+}$ и др. Предполагают, что $Be(OH)_3^{3+}$ гидратирован и имеет циклическое строение



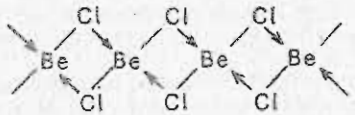

Бериллий проявляет склонность к комплексообразованию. Известно много сольватов солей Be с различными органическими растворителями. Например, $BeCl_2$ хорошо растворяется в диэтиловом эфире и образует кристаллический сольват




С фторидами других металлов $BeF_2$ образует прочные фтороберилаты

$$2NaF + BeF_2 \xrightarrow{t} Na_2[BeF_4]$$

Фтороберилаты щелочных металлов стабильнее, чем щелочноземельных. С увеличением радиуса катиона стойкость возрастает: $Mg[BeF_4]$ не образуется вообще, а $Ba[BeF_4]$ очень стабильный и плавится без разложения. Одна из форм кристаллического $BeCl_2$ имеет структуру, состоящую из полимерных цепей




Такая структура сохраняется и в парообразном состоянии $BeCl_2$, при температуре кипения в газовой фазе содержится ≈ 20% молекул $Be_2Cl_4$.

Магний, как уже отмечалось, проявляет некоторое сходство с литием. Для Mg и Li характерны нестабильность пероксидов, легкость получения нитридов, образование кристаллогидратов хорошо растворимых солей. Катионы $Li^+$ и $Mg^{2+}$ одинаково ведут себя во многих аналитических реакциях. О сходстве свойств соединений магния и лития свидетельствует зависимость, приведенная на рис. 3.6. Как следует из рис. 3.6, для каждого однотипного соединения

$$\Delta G^\circ_f(Li) \approx {}^1/_2\Delta G^\circ_f(Mg)$$

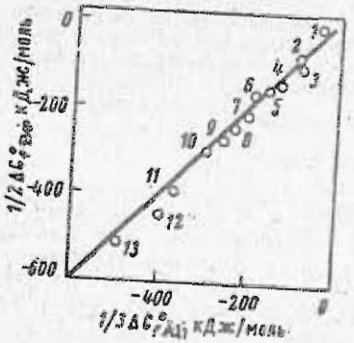



Рис. 3.6. Взаимосвязь между изменениями стандартной энергии Гиббса образования аналогичных соединений магния и лития

*1* – $Mg_3N_2$ и $Li_3N$; *2* – $MgH_2$ и LiH; *3* – $MgI_2$ и LiI; *4* – $Mg^{2+}$(р) и $Li^+$(р); *5* – $MgO_2$ и $Li_2O_2$; *6* – MgO и $Li_2O$; *7* – $MgBr_2$ и LiBr; *8* – $MgCl_2$ и LiCl; *9* – $Mg(OH)_2$ и LiOH; *10* – $Mg(NO)_3$ и $LiNO_3$; *11* – $MgCO_3$ и $Li_2CO_3$; *12* – $MgF_2$ и LiF; *13* – $MgSO_4$ и $Li_2SO_4$; *14* – $MgSiO_3$ и $Li_2SiO_3$; *15* – $MgTiO_3$ и $Li_2TiO_3$; *16* – $Mg_2SiO_4$ и $Li_4SiO_4$; *17* – $MgAl_2O_4$ и $LiAlO_2$. Прямая линия отвечает равенству $\Delta G_f^\circ(Li) = \Delta G_f^\circ(Mg)$

Магний проявляет также некоторое сходство с цинком: оба элемента имеют близкие атомные и ионные радиусы, дают растворимые сульфаты $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, их хлориды очень хорошо растворимы в воде.

Во всех богатых водой кристаллогидратах солей магния ион $Mg^{2+}$ окружен 6 молекулами $H_2O$. Такое же строение имеет гидратный комплекс в карналлите $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, поэтому более точная запись его формулы $K[Mg(H_2O)_6]Cl_3$.

Соли $Mg^{2+}$ гидролизуются, в результате в растворе образуются ионы $MgOH^+$, $[Mg_2(OH)]^{3+}$, $[Mg_4(OH)_4]^{4+}$ и др.

Соединения бериллия очень ядовиты, вызывают тяжелое заболевание – бериллоз. Совершенно недопустимо попадание этих соединений на кожу и в дыхательные пути. Ядовиты также соли бария (кроме практически нерастворимых).

б. Применение. Бериллий ввиду его легкости, твердости и коррозионной стойкости широко используют в космической технике. В атомной промышленности бериллий применяют в отражателях и замедлителях нейтронов. Этому благоприятствуют малые масса атомов и сечение захвата нейтронов. Кроме того, при бомбардировке Be $\alpha$-частицами происходит ядерная реакция

$$^9_4Be + ^4_2He \longrightarrow ^{12}_6C + ^1_0n$$

и в реакторе появляются дополнительные нейтроны. Применение Be в других областях промышленности ограничивается его высокой стоимостью.

В большом масштабе используют различные бериллиевые сплавы, в частности сплав меди с бериллием 2% (масс.) – бериллиевая бронза, обладающий твердостью стали и очень высокой химической и механической стойкостью. Из бериллиевых сплавов изготавливают подвергаемые ударам и большим нагрузкам детали (лопасти дробилок и мельниц), неискрящий инструмент, их используют в самолето- и автомобилестроении, в электротехнической и электронной промышленности и других областях.

Магний в значительных количествах используют для производства других металлов (Ti, U, редкоземельные элементы и др.). В металлотермических процессах, в частности для получения U, применяют также кальций. Большое практическое значение имеют магниевые сплавы (кроме магния они содержат Al, Mn, Zn, Zr, редкоземельные элементы и другие добавки). Это самые легкие конструкционные материалы ($\rho \approx 2$ г/см$^3$), их главные потребители – авиационная и автомобильная промышленность. Недостатком магниевых сплавов является их сравнительно малая коррозионная стойкость (магний – очень активный металл). Магний применяют также в органических синтезах (реакция Гриньяра и др.).

Барий, который реагирует со всеми газообразными веществами, кроме благородных газов, используют в качестве геттера – поглотителя остатков газов в вакуумных приборах.



Широкое применение нашли многие соединения металлов подгруппы IIA. Так, оксид бериллия (т. пл. 2580 °С) – один из лучших огнеупорных материалов, в качестве огнеупорного материала более широко применяют менее дорогостоящий MgO (т. пл. 2850 °С). Оксид магния – один из немногих огнеупоров, устойчивых к действию расплавленных щелочей. Промышленностью выпускаются разнообразные керамические* изделия (трубы, стаканы, тигли) из BeO и MgO.

В огромных масштабах соединения кальция и магния применяют в строительстве в качестве вяжущих веществ.

Еще в глубокой древности для скрепления кирпичной или каменной кладки применяли известковый строительный раствор – смесь $Ca(OH)_2$, $SiO_2$ (песок) и воды. Постепенно реагируя с $CO_2$ (из воздуха) и $SiO_2$, гидроксид кальция образует очень прочную массу, состоящую из карбоната и силикатов кальция. Процесс твердения идет медленно, что является недостатком известкового раствора. Сейчас им пользуются редко, применяют в основном цементный строительный раствор.

Другим давно известным вяжущим материалом является строительный гипс (алебастр), состоящий из $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и $CaSO_4$ в высокодисперсном состоянии. Его получают частичным обезвоживанием (при $\approx 160$ °С) гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При добавлении воды к алебастру снова образуется $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, кристаллы которого переплетаются, образуя прочную массу. На основе строительного гипса готовят штукатурку. Используют также гипсобетон, содержащий кроме затвердевшего гипса различные наполнители. Механическая прочность гипсобетона меньше, чем бетона на основе цемента, но он гораздо дешевле.

Из соединений магния готовят магнезиальный цемент – смесь очень концентрированного раствора $MgCl_2$ с MgO. При твердении магнезиального цемента образуется неорганический полимер, имеющий строение $HOMgO(-Mg-O-)_nMgCl$. Из магнезиального цемента (с различными наполнителями) изготавливают фибролитовые плиты, подоконники и ступеньки лестниц в домах.

Наиболее широко используемым вяжущим материалом является обычно употребляемый цемент (портландцемент).

Для получения цемента известково-глинистую породу (мергель) или смесь глины с известняком $CaCO_3$ и песком $SiO_2$ прокаливают во вращающейся печи при $\approx 1500$ °С. Из печи выходит плотная спекшаяся масса – цементный клинкер, состоящий из оксидов CaO [≈60% (масс.)], $SiO_2$ (≈ 20%), $Al_2O_3$ (≈ 10%) и других оксидов (≈ 10%). Клинкер размалывают в тонкий порошок – цемент.

Цемент, смешанный с водой, твердеет, при этом происходит множество различных процессов, в том числе

$$3CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca_2SiO_4 \cdot H_2O + Ca(OH)_2$$

$$Ca_2SiO_4 + H_2O \longrightarrow Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$$

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O \longrightarrow Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Образовавшийся по первой реакции $Ca(OH)_2$ под действием $CO_2$ из воздуха постепенно превращается в $CaCO_3$.

Большое практическое значение имеют многие другие соединения магния и кальция, отметим лишь некоторые. Гашеная известь $Ca(OH)_2$, получаемая обжигом известняка $CaCO_3$ и «гашением» CaO водой – самое дешевое сильное основание, применяется для получения соды, NaOH и во многих других произ-

---

* Керамика – это изделия, изготовленные из обожженной глины. Однако данный термин обобщили на любые изделия, получаемые обжигом высокодисперсных веществ. Появилась керамика из чистых оксидов, нитридов и других соединений, а также металлокерамика – материалы, полученные спеканием металлических порошков.

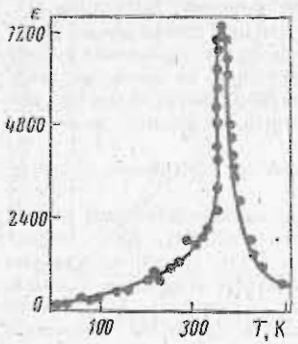



Рис. 3.7. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости титаната бария от температуры

водствах. Широко используют магнийсодержащие минералы: асбест $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Всем известно применение мрамора. Из карбида кальция получают ацетилен. Хлорную известь $CaOCl_2$ применяют как окислитель в синтезах и для дезинфекции. Хлорид кальция используют в лабораторной практике как осушитель. Концентрированный раствор $CaCl_2$ с антикоррозионными добавками применяют для борьбы со льдом на дорогах. Сульфат бария $BaSO_4$ в смеси с ZnS используют как пигмент (литопон). Соединения стронция $SrCO_3$ и SrO в больших количествах применяют при очистке сахара.

Важное применение имеет титанат бария $BaTiO_3$. Это вещество обладает особыми диэлектрическими свойствами. Обычно относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon$ неполярных веществ составляет величину порядка 10, полярных веществ – до 100. Вместе с тем известны вещества с очень большим значением $\varepsilon$. Это сегнетоэлектрики (название происходит от сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ – гидрата калиевонатриевой соли винной кислоты). Они характеризуются сочетанием высокой диэлектрической проницаемости и наличия в них самопроизвольно поляризующихся областей (т. е. поляризующихся в отсутствие электрического поля). Они же являются пьезоэлектриками, т. е. в них возникает разность потенциалов под влиянием давления (и наоборот – они деформируются при действии электрического поля). К числу таких веществ относится титанат бария. Его получают по реакции

$$BaCO_3 + TiO_2 \xrightarrow{800\ ^\circ C} BaTiO_3 + CO_2$$

Титанат бария отличается большой механической прочностью и влагостойкостью. У некоторых солей $\varepsilon$ больше, чем у $BaTiO_3$, однако последний обладает сегнетоэлектрическими свойствами в очень широком интервале температур (рис. 3.7). Сегнетоэлектрики широко используются в радиоэлектронике (конденсаторы, генераторы переменной частоты, умножители частоты).

*Дополнение*

$w = 0$

Металлы. Be – реш. Mg, $d(Be-Be) = 228$ пм; Mg – реш. гексагональная, плотнейшая упаковка (структурный тип Mg), $d(Mg-Mg) = 320$ пм; $\alpha$-Ca – реш. Cu, $d(Ca-Ca) = 394$ пм, $\alpha$-Ca $\xrightarrow{464^\circ C}$ $\beta$-Ca [реш. Mg, $d(Ca-Ca) = 398$ пм]; $\alpha$-Sr – реш. Cu, $d(Sr-Sr) = 430$ пм, $\alpha$-Sr $\xrightarrow{215^\circ C}$ $\beta$-Sr [реш. Mg, $d(Sr-Sr) = 431$ пм] $\xrightarrow{605^\circ C}$ $\gamma$-Sr [реш. $\alpha$-Fe, $d(Sr-Sr) = 419$ пм].

$w = +2$

Гидриды. $BeH_2$ – твердый полимер, нерастворим в диэтиловом эфире, разлагается при 100–240 °C (в зависимости от условий получения); $MgH_2$ в активной форме – порошок, разл. при ≈300 °C, воспламеняется на воздухе, бурно реагирует с водой, получается действием $Li[AlH_4]$ на $R_2Mg$ в среде



эфира; $MgH_2$ в неактивной форме устойчив на воздухе, медленно реагирует с $H_2O$, получается действием $H_2$ на Mg (под давлением), реш. рутила; $CaH_2$, $SrH_2$, $BaH_2$ – реш. $PbCl_2$ (к. ч. 9), $d(Ca-H) = 232$ пм (7 связей) и 285 пм (2 связи).

Оксиды. BeO – реш. вюртцита, $d(Be-O) = 164$ пм, т. пл. 2580° C, т. кип. 4260° C, в газовой фазе находятся молекулы BeO, $d(Be-O) = 133$ пм, и циклы $(BeO)_n$; MgO, CaO, SrO, BaO – реш. NaCl; MgO – т. пл. 2850° C, т. кип. 3600° C, CaO – т. пл. 2614° C, т. кип. 2850° C, SrO – т. пл. 2430° C, BaO – т. пл. 1923° C, т. кип. ≈2000° C, в газовой фазе находятся молекулы ЭО, $d(Mg-O) = 175$ пм, $d(Ba-O) = 194$ пм, для SrO и BaO $\mu$ равно соответственно $3{,}0 \cdot 10^{-29}$ и $2{,}67 \cdot 10^{-29}$ Кл · м.

Пероксиды. $ЭO_2$ – реш. $CaC_2$, $d(O-O) = 149$ пм, диамагнитны; т. разл. (°C): 20 ($MgO_2$), 380 ($CaO_2$), 480 ($SrO_2$), 790 ($BaO_2$); образуют кристаллогидраты и пероксогидраты; $CaO_2 \cdot 8H_2O$, $CaO_2 \cdot 0{,}5H_2O_2$, $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, $SrO_2 \cdot 8H_2O$, $SrO_2 \cdot H_2O_2$, $SrO_2 \cdot 2H_2O$, $BaO_2 \cdot 8H_2O$, $BaO_2 \cdot H_2O_2$, $BaO_2 \cdot 2H_2O_2$.

Надпероксид $Ba(O_2)_2$(к) – желто-зеленый, разл. при 50° C, парамагнитен.

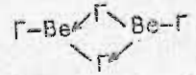
Гидроксиды. $Be(OH)_2 \cdot xH_2O$ – ПР = $10^{-22}$; $Mg(OH)_2$ разл. при 100° C, ПР = $10^{-11}$; $Ca(OH)_2$ разл. при 580° C, ПР = $10^{-5}$; $Sr(OH)_2$ – т. пл. 375° C, разл. при 710° C, образует кристаллогидраты с 1, 2, $8H_2O$, ПР = $= 10^{-4}$; $Ba(OH)_2$ – т. пл. 408° C, раств. в $H_2O$ (3,7 г на 100 г $H_2O$ при 20° C).

Сульфиды. MgS, CaS, SrS, BaS – реш. NaCl, $d(Ca-S) = 284$ пм, $d(Sr-S) = 300$ пм, $d(Ba-S) = 318$ пм, $d(Ra-S) = 329$ пм; в молекулах ЭS (в газовой фазе): $d(Ca-S) = 227$ пм, $d(Sr-S) = 242$ пм, $d(Ba-S) = 251$ пм, для BaS(г) $\mu = 3{,}63 \cdot 10^{-29}$ Кл · м. Т. пл. ЭS > > 1000° C. Известен кристаллогидрат $BaS \cdot 6H_2O$, раств. в $H_2O$.

Известен ряд полисульфидов.

Гидросульфиды. $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$ разл. при 15° C; $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$ разл. при 50° C, хорошо раств. в $H_2O$.

Галогениды. $BeF_2$ – стекловидная фаза или кристаллы, реш. $SiO_2$, т. пл. 801° C, т. кип. 1327° C; $BeCl_2$, $BeBr_2$, $BeI_2$ – реш. (структурный тип $SiS_2$) состоит из цепей тетраэдров $[BeГ_4]$ ($sp^3$-гибридизация); $BeCl_2$ – т. пл. 425° C, т. кип. 520° C; $BeBr_2$ – т. пл. 509° C, возг., $BeI_2$ – т. пл. 480° C, возг. Известны кристаллогидраты $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $BeBr_2 \cdot 4H_2O$, $BeI_2 \cdot 4H_2O$. В парах кроме $BeГ_2$ содержатся димеры ($sp^2$-гибридизация):




В молекулах $BeГ_2$ в газовой фазе: $d(Be-F) = 140$ пм, $d(Be-Cl) = = 175$ пм, $d(Be-Br) = 191$ пм, $d(Be-I) = 210$ пм. Расплавы $BeГ_2$ вязки и плохо проводят ток. $BeГ_2$ образует многочисленные аддукты $BeГ_2 \cdot L_2$ и $BeГ_2 \cdot L$ [где L – электронодонорные молекулы, например $O(C_2H_5)_2$].

$MgF_2$ – реш. рутила, т. пл. 1396° C, т. кип. 2260° C, ПР = $10^{-9}$; $MgCl_2$ – реш. $CdCl_2$, т. пл. 714° C, т. кип. 1418° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $MgBr_2$ – реш. $CdI_2$, т. пл. 710° C, т. кип. 1430° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $MgBr_2 \cdot 6H_2O$; $MgI_2$ – реш. $CdI_2$, т. пл. 700° C, образует кристаллогидрат $MgI_2 \cdot 8H_2O$. В молекулах $MgГ_2$ в газовой фазе: $d(Mg-F) = 177$ пм, $d(Mg-Cl) = 218$ пм, $d(Mg-Br) = 234$ пм, $d(Mg-I) = 252$ пм.

$CaF_2$ – т. пл. 1423° C, т. кип. 2500° C, ПР = $10^{-11}$; $CaCl_2$ – искажённая реш. рутила, т. пл. 782° C, т. кип. 2000° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидраты $CaCl_2 \cdot H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaBr_2$ – искаженная реш. рутила, т. пл. 765° C, т. кип. 810° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидраты с 3 и $6H_2O$; $CaI_2$ – реш. $CdI_2$, т. пл. 575° C, т. кип.

718° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $CaI_2 \cdot 6H_2O$. В молекулах $CaF_2$ в газовой фазе: $d(Ca-F) = 210$ пм, $d(Ca-Cl) = 251$ пм, $d(Ca-Br) = 267$ пм, $d(Ca-I) = 288$ пм.

$SrF_2$ – реш. $CaF_2$, т. пл. 1473° C, т. кип. 2460° C, ПР = $10^{-9}$; $SrCl_2$ – реш. $CaF_2$, т. пл. 873° C, т. кип. 2030° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $SrCl_2 \cdot 6H_2O$; $SrBr_2$ – искаженная реш. $PbCl_2$, к. ч. $Sr^{2+}$ равно 7, т. пл. 643° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $SrBr_2 \cdot 6H_2O$; $SrI_2$ – реш. $PbCl_2$, т. пл. 515° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $SrI_2 \cdot 6H_2O$. В молекулах $SrГ_2$ в газовой фазе: $d(Sr-F) = 220$ пм, $d(Sr-Cl) = 267$ пм, $d(Sr-Br) = 282$ пм, $d(Sr-I) = 303$ пм.

$BaF_2$ – реш. $CaF_2$, т. пл. 1353° C, т. кип. 2260° C, ПР = $10^{-6}$; $BaCl_2$ – реш. $PbCl_2$, т. пл. 962° C, т. кип. 1830° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $BaBr_2$ – реш. $PbCl_2$, т. пл. 853° C, раств. в $H_2O$, образует кристаллогидрат $BaBr_2 \cdot 2H_2O$; $BaI_2$ – реш. $PbCl_2$, т. пл. 740° C, образует кристаллогидрат $BaI_2 \cdot 6H_2O$. В молекулах $BaГ_2$ в газовой фазе: $d(Ba-F) = 232$ пм, $d(Ba-Cl) = 282$ пм, $d(Ba-Br) = 299$ пм, $d(Ba-I) = 320$ пм.

Хорошо растворимые в воде соли: $Be(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 0{,}5H_2O$, $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$.

Малорастворимые в воде соли (в скобках ПР): $CaSO_4 \cdot 2H_2O(10^{-5})$, $SrSO_4(10^{-7})$, $BaSO_4(10^{-10})$, $SrCrO_4(10^{-5})$, $BaCrO_4(10^{-10})$, $BeCO_3 \cdot 4H_2O$, $CaCO_3(10^{-9})$, $SrCO_3(10^{-9})$, $BaCO_3(10^{-9})$, $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O(10^{-4})$, $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O(10^{-9})$, $SrC_2O_4(6 \cdot 10^{-8})$, $BaC_2O_4(10^{-7})$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Sr_3(PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$, силикаты и алюмосиликаты, содержащие Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

## 7.3. ПОДГРУППА IIIA (БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ)

### 7.3.1. Бор

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** В большинстве соединений бор проявляет степень окисления +3. Важнейшие соединения: борный ангидрид $B_2O_3$, тетраборат натрия, бура $Na_2B_4O_7$, гидроксид бора (борная кислота) $B(OH)_3$, нитрид бора BN.

**2. Природные ресурсы.** Содержание бора в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-3}$%. В свободном состоянии бор не встречается, он находится в основном в виде кальциевых и магниевых солей полиборных кислот $(B_2O_3)_n(H_2O)_m$, реже – в виде буры и борной кислоты (растворены в воде некоторых озер и источников).

**3. Получение.** Технический бор получают магнийтермическим восстановлением борного ангидрида $B_2O_3$ (образующегося при термическом разложении борной кислоты, которую, в свою очередь, добывают обработкой боратов серной кислотой):

$$3Mg + B_2O_3 \longrightarrow 3MgO + 2B$$

Реакция экзотермична и вызывается поджиганием реакционной смеси магниевой лентой. В результате реакции выделяется аморфный бор, MgO удаляют растворением в хлороводородной кислоте. Бор получают также электролизом расплава смеси боратов и фтороборатов щелочных металлов.

Чистый кристаллический бор получают восстановлением галогенидов водородом:

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{\approx 1300^\circ C} 6HBr + 2B$$



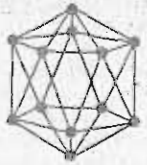


Рис. 3.8. Структура кристаллического бора
Решетка состоит из икосаэдров $[B_{12}]$, к.ч. 5, $d(B-B) = 194$ пм

Применяют также термическое разложение диборана $B_2H_6$ или $BI_3$ (разложение $BI_3$ осуществляют с помощью транспортной реакции, аналогично тому, как это делают при получении чистого циркония (см. разд. 8.2). Бор высокой чистоты получают также вытягиванием монокристаллов из его расплава.

**4. Свойства.** Бор известен в аморфной (коричневой) и кристаллической (черной) формах, т. пл. 2075° C, т. кип. ≈3700° C, $\rho = 2{,}35$ г/см$^3$. Кристаллическая решетка бора (рис. 3.8) очень прочна, это проявляется в его высокой твердости, низкой энтропии [7 Дж/(моль · K)] и высокой температуре плавления. Бор – полупроводник, ширина запрещенной зоны составляет 1,42 эВ.

Неметалличность бора отвечает его положению в периодической системе элементов – между бериллием и углеродом и по диагонали с кремнием. Поэтому у бора проявляется сходство не только с алюминием, но и с кремнием. Из его положения следует также, что соединение бора с азотом должно быть по электронному строению и свойствам похоже на углерод – суммарное число валентных электронов у B и N равно 8, столько же электронов в двух атомах C.

Бор – первый *p*-элемент в периодической системе элементов. Строение внешней электронной оболочки его атома в невозбужденном состоянии $2s^2 2p^1$. Возбуждение переводит атом в состояние $2s^1 2p_x^1 p_y^1$ и далее в $sp^2$-гибридное валентное состояние, в котором орбитали расположены под углом 120°. Этому состоянию отвечает структура соединений бора, в которых атом B связан с тремя другими атомами (три $\sigma$-связи в $BF_3$ и в анионе $BO_3^{3-}$ и т. д.). Образование донорно-акцепторной $\pi$-связи (акцептор – атом бора) стабилизирует $sp^2$-гибридное состояние. Это приводит к уменьшению межатомных расстояний B–Г, B–O и др. Благодаря наличию в небольшом по размеру атоме бора свободной орбитали бор – один из сильнейших акцепторов неподеленных электронных пар. Многие соединения бора являются кислотами Льюиса, они энергично взаимодействуют с основаниями Льюиса, например

$$BF_3(г) + F^-(р) = [BF_4]^-(р);\ \Delta G^\circ = -67\ кДж$$

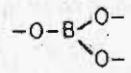
Комплексный ион $[BF_4]^-$ имеет тетраэдрическое строение, которое характерно и для других соединений бора, имеющих донорно-акцепторные $\sigma$-связи. В этих соединениях имеются четыре ковалентные $\sigma$-связи, образующиеся из $sp^3$-гибридных орбиталей атома бора.

Хотя атом бора не имеет во внешнем слое *d*-орбиталей, тем не менее бор образует соединения с к. ч. 6, их строение объясняют наличием трехцентровых связей.

Обладающий очень прочной кристаллической решеткой бор в обычных условиях малоактивен. При комнатной температуре он реагирует только со фтором. Это не означает, что реакции с другими веществами при комнатной температуре термодинамически невозможны, но они идут так медленно, что их трудно наблюдать ($\Delta G^\circ_{f\,298}$ для большинства соединений бора меньше нуля). При высоких температурах бор энергично реагирует со многими веществами. Вследствие малого эквивалента бора количество энергии, выделяющееся на

единицу массы прореагировавшего бора, очень велико. Поэтому его используют как компонент ракетного топлива.

С донорно-акцепторным взаимодействием связано наличие большого числа неорганических борсодержащих полимеров. Гомоцепи ...–B–B–B–... неустойчивы. Для бора характерно образование гетероатомных комплексов, содержащих атомы-стабилизаторы, являющиеся донорами электронов (O, N, S образуют π-связи по донорно-акцепторному механизму). В частности, оксид и кислородсодержащие кислоты бора (их можно рассматривать как $nB_2O_3 \cdot mH_2O$, где $m \geq 0$) и их производные содержат фрагмент



Донорно-акцепторная связь значительно усиливает взаимодействие атома бора с атомами-донорами. Так, в свободном радикале BF (существует в вакууме) энергия связи очень велика, она составляет 778 кДж/моль. В этой частице имеются две дополнительные связи, образованные за счет двух неподеленных электронных пар фтора и двух свободных орбиталей в невозбужденном атоме бора. Структурную формулу этого радикала следует записать B⋮⋮F (эта частица имеет электронное строение, аналогичное строению CO и $N_2$).

По электроотрицательности атом бора находится почти в середине шкалы электроотрицательностей, поэтому он может быть как окислителем, так и восстановителем. Как уже указано выше, в большинстве соединений бор проявляет степень окисления +3 ($BF_3$, $B_2O_3$ и др.), но в некоторых соединениях бор имеет отрицательные степени окисления ($MgB_2$, $CaB_6$ и др.). Связи, образуемые бором, являются ковалентными.

В отличие от ионных соединений остальных элементов III группы и элементов подгрупп IA и IIA, соли, диссоциирующие в растворах с образованием катиона $B^{3+}$, неизвестны. Для бора типичны соединения, в которых он входит в состав комплексного аниона $[(BO_2)_n^{n-}$, $B_4O_7^{2-}$, $BF_4^-$, $BH_4^-$ и др.].

5. Соединения. С водородом бор не реагирует. Бороводороды, или бораны, получают косвенным путем. Их известно несколько десятков. Для всех боранов $\Delta G_f^\circ \gg 0$. Они представляют собой газы или легколетучие жидкости с неприятным запахом, самовозгораются на воздухе, очень ядовиты. По составу бораны можно разделить на две группы: $B_nH_{n+4}$, например $B_2H_6$, и $B_nH_{n+6}$, например $B_4H_{10}$.

Метод валентных связей указывает на возможность существования бороводорода $BH_3$, однако это соединение не может быть выделено и существует только как промежуточный продукт в некоторых химических реакциях. Молекула $BH_3$ неустойчива ($\Delta G_f^\circ = 109$ кДж/моль), так как в ней шесть связующих электронов образуют протяженные электронные облака со сравнительно малой плотностью, которые не обеспечивают необходимое связывание – не экранируют полностью положительные заряды ядер (по этой же причине не очень стабильны гидриды бериллия и магния). Частицы $BH_3$ взаимодействуют друг с другом, образуя димер

$$2BH_3(г) = B_2H_6(г);\ \Delta G^\circ = -126\ кДж$$

Диборан $B_2H_6$ обладает большей прочностью, чем $BH_3$, что обусловлено формированием трехцентровой связи, в которой электроны более делокализованы, чем в двухцентровых связях (см. разд. 2.5).

Бораны получают при действии разбавленных кислот, например HCl, на борид магния $MgB_2$. При этом образуется смесь боранов, в которой преобладает тетраборан $B_4H_{10}$. Эту смесь можно разделить перегонкой при пониженном давлении. Однако выход боранов, получаемых по данной реакции, мал [вследствие их взаимодействия с водой, дающего $B(OH)_3$ и $H_2$], и их разделение затруднительно. Поэтому для синтеза боранов обычно используют

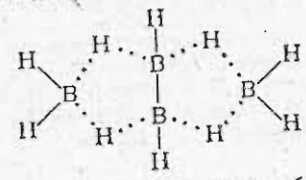


другие реакции, протекающие в неводных средах или в газовой фазе, например:

$$3Na[BH_4] + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3Na[BF_4]$$

$$6H_2(г) + 2BCl_3(г) \longrightarrow B_2H_6(г) + 6HCl(г)$$

Молекулы боранов содержат мостиковые водородные связи. Структура $B_2H_6$ рассмотрена в разд.2.5; $B_4H_{10}$ имеет строение



Окружение всех атомов бора в молекуле $B_4H_{10}$ близко к тетраэдрическому ($sp^3$-гибридизация).

Диборан $B_2H_6$ – энергичный восстановитель, на воздухе он самовоспламеняется

$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

С водой взаимодействует с выделением водорода

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2$$

В среде эфира $B_2H_6$ реагирует с гидридом лития, образуя тетрагидридоборат (борогидрид) лития

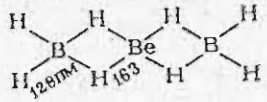
$$B_2H_6 + 2LiH \longrightarrow 2Li[BH_4]$$

Гидридобораты – кристаллические вещества. Это соли, анионом которых является прочный комплексный ион $[BH_4]^-$. Они могут существовать некоторое время в водном растворе, их взаимодействие с водой с образованием солей борных кислот и водорода происходит очень медленно.

Чаще, чем $Li[BH_4]$, используют соль $Na[BH_4]$, получаемую по реакции

$$4NaH + B(OCH_3)_3 \xrightarrow{250^\circ\ C} Na[BH_4] + 3NaOCH_3$$

Известны тетрагидридобораты других металлов, например жидкий $Al[BH_4]_3$ (т. пл. – 64,5° С, т. кип. 44,5° С); $Be(BH_4)_2$ имеет полимерную структуру:


H
B
Be
H
B
H
H
H

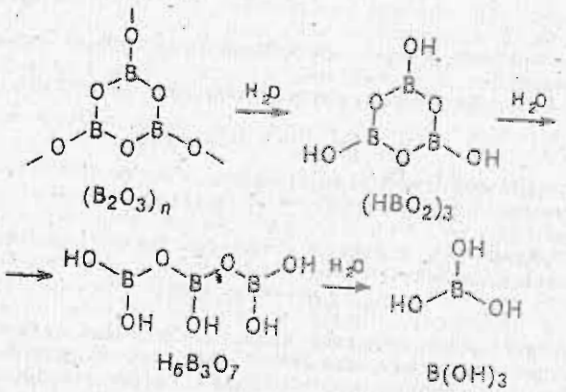
этому бор восстанавливает даже такие стойкие оксиды, как $P_4O_{10}$, $SiO_2$ и $CO_2$. Сам оксид $B_2O_3$ не восстанавливается углеродом даже при температуре белого каления; для реакции

$$B_2O_3 + 3C = 2B + 3CO;\ \Delta G_T^\circ = 950 - 0{,}494T\ \text{кДж}$$

Оксид бора $B_2O_3$ является кислотным ангидридом (борный ангидрид), вместе с тем он проявляет очень слабые признаки амфотерности:

$$2B_2O_3 + P_4O_{10} \xrightarrow{t} 4BPO_4$$

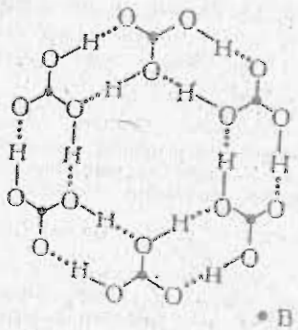
Борный ангидрид гигроскопичен. При взаимодействии с водой вначале образуются различные метаборные* кислоты $(HBO_2)_n$. Дальнейшее оводнение приводит к образованию ортоборной кислоты $B(OH)_3$ (ее часто называют просто борной кислотой; ранее ее формулу писали $H_3BO_3$). Упрощенно гидратацию $B_2O_3$ можно представить схемой



$(B_2O_3)_n$ $(HBO_2)_3$ $H_6B_3O_7$ $B(OH)_3$

В разбавленном водном растворе существует только одна кислота – ортоборная $B(OH)_3$, точнее – гидроксид бора, все другие борные кислоты превращаются в него, присоединяя $H_2O$.

$B(OH)_3$ – кристаллическое вещество, т. пл. 171° С, имеет слоистую структуру, в которой молекулы прочно объединены водородными связями



* B

* Приставки мета-, а также орто- в неорганической химии имеют иной смысл, чем в органической. Ортокислотой называют кислоту, образующуюся в результате присоединения к ангидриду максимально возможного количества $H_2O$. Метакислота отвечает присоединению меньшего (не обязательно минимального) количества $H_2O$.



Ввиду большой эндотермичности растворения $B(OH)_3$ в воде ее растворимость значительно возрастает при повышении температуры.

$B(OH)_3$ – очень слабая кислота ($K = 7{,}3 \cdot 10^{-10}$). Она является акцептором ионов $OH^-$, в растворах происходит взаимодействие

$$B(OH)_3 + H_2O \longrightarrow [B(OH)_4]^- + H^+.$$

Очень слабые признаки амфотерности $B(OH)_3$ проявляются в существовании малоустойчивого гидросульфата бора $B(HSO_4)_3$.

Качественной реакцией на $B(OH)_3$ и соли борных кислот является взаимодействие с конц. серной кислотой и метанолом при нагревании, при этом образуется борнометиловый эфир $B(OCH_3)_3$, который при поджигании горит очень красивым ярко-зеленым пламенем.

При нейтрализации $B(OH)_3$ в водных растворах не образуются ортобораты, содержащие ион $(BO_3)^{3-}$, а получаются тетрабораты, метабораты или соли других полиборных кислот

$$4B(OH)_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

$$B(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaBO_2 + 2H_2O$$

Тот факт, что получить ортобораты в растворе нельзя, объясняется очень малой константой образования $[B(OH)_4]^-$, приводящей к практически полному гидролизу солей. Мета- и тетрабораты гидролизуются, но в меньшей степени (реакции, обратные приведенным). Соли борных кислот могут быть получены также нагреванием оксидов или гидроксидов с $B_2O_3$. Как и $B_2O_3$, бораты легко образуют стекловидные фазы, что обусловлено их полимерным строением.

В подкисленных водных растворах боратов имеют место равновесия

$$3H[B(OH)_4] \rightleftharpoons H^+ + [B_3O_3(OH)_4]^- + 5H_2O$$

$$[B_3O_3(OH)_4]^- + OH^- \rightleftharpoons [B_3O_3(OH)_5]^{2-}$$

Данные равновесия смещаются влево при уменьшении pH. Еще более сложны равновесия в щелочной среде.

Ион $[B_3O_3(OH)_4]^-$ имеет циклическое строение. Циклическим полимером является также триметаборат-ион $(BO_2)_3^{3-}$ (все метабораты – полимеры, их формулы часто записывают упрощенно $MBO_2$, не указывая степень полимеризации). Кроме тримета- и тетраборатов известны соли многих других полиборных кислот.

Наиболее распространенной солью борной кислоты является тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ (техническое название – бура, применяют также кристаллогидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). В расплаве этой соли хорошо растворяются оксиды металлов с образованием метаборатов (формулу буры можно формально записать $Na_2O \cdot 2B_2O_3$):

$$Na_2O \cdot 2B_2O_3 + CuO \longrightarrow 2NaBO_2 \cdot Cu(BO_2)_2$$

Строение полученного соединения точнее описывает формула $Na_2[Cu(BO_2)_4]$. На этой реакции основана способность буры удалять оксиды с поверхности металлов, поэтому буру часто применяют в качестве флюса при пайке.

В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Он взаимодействует при нагревании с конц. $H_2SO_4$, $HNO_3$, а также с царской водкой (смесь конц. HCl и $HNO_3$), при этом образуется $B(OH)_3$ и выделяются диоксид серы $SO_2$ или оксиды азота.

Кристаллический бор практически не реагирует с растворенными щелочами, но взаимодействует с расплавленными щелочами в присутствии окислителей. Аморфный бор растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием метабората

$$2B + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow 2KBO_2 + 3H_2$$

При нагревании бора с галогенами получаются галогениды $BГ_3$; фторид бора $BF_3$ образуется даже при комнатной температуре. Из галогенидов бора $BF_3$ и $BCl_3$ – газы, $BBr_3$ – жидкость, $BI_3$ – кристаллическое вещество. Галогениды $BF_3$ и $BCl_3$ удобно получать по реакциям:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t} 3CaSO_4 + 2BF_3 + 3H_2O$$

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{t} 2BCl_3 + 3CO$$

Термическая стабильность $BF_3$ ($\Delta G_f^\circ = -1120$ кДж/моль) в отличие от $BH_3$ ($\Delta G_f^\circ = 109$ кДж/моль) обусловлена тем, что в молекуле $BF_3$ помимо $\sigma$-МО электроны заполняют и связующие $\pi$-МО, образовавшиеся из $p$-орбиталей атомов фтора и бора. Поэтому $BF_3$ стабилен вплоть до 2000° С. Наличие $\pi$-связей характерно и для других галогенидов бора, но они менее прочны вследствие увеличения межатомных расстояний B–Г.

Галогениды бора активно взаимодействуют с водой, при этом образуются две кислоты – борная и галогеноводородная:

$$B\boxed{Г_3 + 3H}\ OH \longrightarrow B(OH)_3 + 3HГ$$

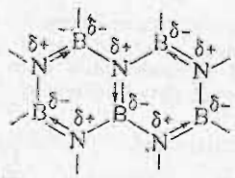
Вещества, реагирующие с водой с образованием двух кислот, одна из которых галогеноводородная, называют галогенангидридами. Таким образом, $BГ_3$ – галогенангидриды борной кислоты.

В отличие от других галогенидов $BГ_3$ фторид бора образует с фторид-ионами прочный комплекс – тетрафторборную кислоту $H[BF_4]$. Она существует только в растворе. Это очень сильная кислота (сильнее $H_2SO_4$ и $HNO_3$), известны многие ее соли, $MBF_4$ изоморфны перхлоратам $MClO_4$.

При нагревании бора с серой получается сульфид $B_2S_3$, являющийся, как и $B_2O_3$, неорганическим полимером. При действии воды он подвергается полному гидролизу

$$B_2S_3(к) + 6H_2O(ж) = 2B(OH)_3(к) + 3H_2S(г);\ \Delta G^\circ = -285\ кДж.$$

Взаимодействие при высокой температуре бора с азотом, а также бора или $B_2O_3$ с аммиаком приводит к образованию нитрида бора BN (гексагональная форма). Это кристаллическое соединение, весьма инертное и термостойкое. Существует в виде полимера, его кристаллическая решетка состоит из слоев, образованных шестичленными кольцами, в которых чередуются поляризованные атомы B и N:



(двойные связи показаны условно, в действительности $\pi$-связи здесь делокализованы). Элементы B и N расположены в периодической системе по обе стороны от C, поэтому соединение BN можно рассматривать как гетероатомный аналог графита. Как и графит, он легко разделяется на чешуйки, жирный на ощупь, но, в отличие от графита, бесцветен и неэлектропроводен.

В условиях высоких давления и температуры (6,0 ÷ 8,5 ГПа, 1500 ÷ 1800° С) гексагональный нитрид бора переходит в кубическую алмазоподобную модификацию, ее технические названия – эльбор, кубонит, боразон. Нитрид бора – бесцветное неэлектропроводящее кристаллическое вещество, обладающее сверхвысокой твердостью. По твердости оно лишь немного уступает алмазу, но значительно превосходит его по термостойкости, выдерживает нагревание на воздухе до 2000° С (алмаз сгорает при 800° С). В кубическом



BN, как и в алмазе, окружение атомов тетраэдрическое ($sp^3$-гибридизация). Одна из связей в кубическом BN донорно-акцепторная, она образуется за счет неподеленной электронной пары атома азота и свободной атомной орбитали бора.

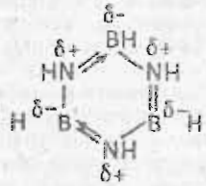
Известно много других соединений, содержащих связи B – N. Можно отметить триборин-триимид $B_3N_3H_6$ (иначе боразол, или боразин). Это бесцветная жидкость, т. кип. 55° С, т. пл. –56° С. Его получают несколькими способами, в частности по реакциям

$$3Li[BH_4] + 3NH_4Cl \longrightarrow B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9H_2$$

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \xrightarrow[t]{C_6H_5Cl} \underset{\text{трихлорборазин}}{B_3N_3H_3Cl_3} + 9HCl$$

$$4B_3N_3H_3Cl_3 + 3Na[BH_4] \longrightarrow 4B_3N_3H_6 + 3NaCl + 3BCl_3$$

Молекула боразина изоэлектронна молекуле бензола и имеет совершенно аналогичное строение



Поэтому $B_3N_3H_6$ иногда называют «неорганическим бензолом» (он похож на $C_6H_6$ по температуре кипения, т. кип. $C_6H_6$ 80° С, растворяющей способности и даже по запаху); получены различные производные $B_3N_3H_6$. Длины связей C–C в бензоле и B–N в боразоле практически одинаковы, они составляют 140 и 139 пм. Боразин отличается от бензола большей реакционной способностью вследствие полярности связей (три атома азота поставляют свои неподеленные электронные пары на свободные орбитали атомов бора). Так, он окисляется на воздухе, растворим в воде [с которой постепенно реагирует с образованием $B(OH)_3$, $NH_3$ и $H_2$], менее термически устойчив, чем $C_6H_6$.

При нагревании с углеродом до ≈2500° С бор образует карбид $B_4C$. Его удобно получать по реакции

$$7C + 2B_2O_3 \longrightarrow 6CO + B_4C$$

Карбид бора уступает по твердости лишь алмазу и кубической модификации нитрида бора.

При нагревании бор взаимодействует с многими металлами, образуя бориды. Большинство металлов в зависимости от условий синтеза образуют бориды различного состава, например для Cr известны $Cr_4B$, $Cr_2B$, $Cr_5B_3$, CrB, $Cr_3B_4$, $CrB_2$. Это кристаллические вещества. Почти все бориды $d$-элементов характеризуются очень большой твердостью и тугоплавкостью, химически инертны. Так, борид гафния $HfB_2$ плавится лишь при 3250° С, борид тантала $TaB_2$ – одно из самых стойких к действию различных реагентов веществ, он не взаимодействует даже с кипящей царской водкой. В отличие от боридов $d$-элементов, бориды $s$-элементов, например $MgB_2$, реакционноспособны.

6. **Применение.** Бор применяют как добавку к сплавам, увеличивающую их жаропрочность и износостойкость, бор вводят также в поверхностный слой изделий (борирование). Поскольку ядро атома бора имеет высокое сечение захвата нейтронов, бор используют для защиты от нейтронов и в регулирующих устройствах атомных реакторов (применяют борсодержащую сталь).

Бораты входят в состав многих моющих средств, $B_2O_3$ – необходимая составная часть ряда эмалей и глазурей, а также специальных сортов стекла

(термостойких и др.), в том числе химически стойкого стекла, применяемого для изготовления лабораторной посуды.

Трифторид бора применяют в качестве катализатора многих органических реакций (полимеризации, этерификации и др.). Гидридобораты лития и натрия широко используют в органических синтезах как сильные восстановители.

Графитоподобный нитрид бора служит изолятором и твердой высокотемпературной смазкой, алмазоподобный нитрид бора применяют как сверхтвердый материал в буровых работах, при обработке металлов и др.

Бориды металлов Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta (их состав $ЭB_2$) и $Mo_2B_5$, температуры плавления которых лежат в интервале 2100–3250° С, применяют для изготовления высокоогнеупорных деталей путем формования из порошков боридов с последующим спеканием при высокой температуре (часто и при высоком давлении).

## 7.3.2. Алюминий

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** В подавляющем большинстве соединений алюминий проявляет степень окисления +3. Практическое значение имеют соединения $Al_2O_3$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (квасцы).

**2. Природные ресурсы.** Содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Это наиболее распространенный в природе металлический элемент. Алюминий входит в состав большого числа (более 250) минералов, главным образом алюмосиликатов, из которых в основном образована земная кора. Продуктом их разрушения является глина, состоящая преимущественно из каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Обычно глина содержит примесь соединений железа, придающую ей бурый цвет. Иногда встречается белая глина, не содержащая этой примеси. Техническое название $Al_2O_3$ глинозем.

Несмотря на то что соединения алюминия весьма распространены в природе, для получения металлического алюминия большинство их непригодно. Для добычи алюминия используют сравнительно малораспространенный минерал боксит $Al_2O_3 \cdot H_2O$, а также нефелин $Na_2O(K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Встречается чистый $Al_2O_3$ – минерал корунд. Драгоценные камни – рубин и сапфир – это кристаллы корунда, окрашенные примесью оксида хрома (рубин) и оксидов титана и железа (сапфир).

**3. Получение.** Алюминий получают электролизом раствора $Al_2O_3$ в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$ (содержание последнего составляет 92–94%). Т. пл. чистого $Al_2O_3$ 2072° С, электролиз при такой температуре невозможен из-за отсутствия стойких материалов для изготовления электролитической ванны и электродов. Как видно из фрагмента диаграммы состояния системы $Al_2O_3 - Na_3[AlF_6]$ (рис. 3.9), использование криолита позволяет проводить электролиз при сравнительно низкой температуре – менее 1000° С. Удобство использования криолита в качестве растворителя состоит в том, что он достаточно электропроводен. Благодаря сравнительно низкой плотности расплава образующийся жидкий алюминий опускается на дно электролизера, чем облегчается выделение газов на аноде. Катодом служит выложенный графитовыми плитами корпус электролизера. На нем выделяется алюминий, на угольном аноде – кислород. Выделяющийся кислород сразу же взаимодействует с материалом анода, при этом анод горит, и по мере сгорания его опускают так, чтобы он был все время погружен в расплав. Анод непрерывно наращивают добавлением специальной анодной

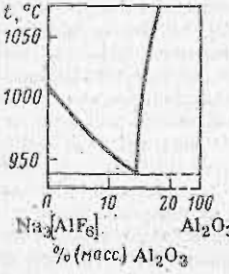



Рис. 3.9. Фрагмент диаграммы состояния системы $Na_3[AlF_6]$–$Al_2O_3$



массы. При получении 1 т алюминия расходуется ≈0,7 т анодного материала.

Необходимый для производства алюминия криолит в природе встречается очень редко, обычно его получают искусственно [взаимодействием $Al(OH)_3$, HF и $Na_2CO_3$].

Электролитическое производство алюминия включает стадию выделения чистого $Al_2O_3$ из природного сырья. Непосредственно использовать боксит нельзя из-за большого количества примесей ($SiO_2$, $Fe_2O_3$, CaO и др.). Для выделения чистого $Al_2O_3$ боксит сначала обжигают, при этом удаляется содержащаяся в нем вода, затем его сплавляют с содой:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + CO_2$$

Полученный сплав алюмината натрия растворяют в воде, при этом примеси $Fe(OH)_3$ и другие выпадают в осадок, который отделяют. Затем получают чистый $Al(OH)_3$, при прокаливании которого образуется $Al_2O_3$. В раствор алюмината натрия пропускают $CO_2$ (процесс карбонизации):

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$$

Другой широко применяемый метод производства чистого $Al_2O_3$ заключается в обработке боксита раствором NaOH в автоклаве при ≈220° С (получается $NaAlO_2$) и последующем самопроизвольном выделении $Al(OH)_3$ в результате гидролиза раствора $NaAlO_2$ при его выдерживании в охлажденном состоянии в течение 2–3 суток, осадок $Al(OH)_3$ прокаливают.

Для выделения $Al_2O_3$ из нефелина минерал в смеси с $CaCO_3$ прокаливают во вращающейся печи при ≈1200° С:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaCO_3 \xrightarrow{t} 2CaSiO_3 + 2NaAlO_2 + 2CO_2$$

Образовавшийся алюминат затем выщелачивают водой, а нерастворимый силикат $CaSiO_3$ применяют для производства цемента. Из $NaAlO_2$ получают $Al_2O_3$ таким же способом, как и при переработке боксита (при этом используют $CO_2$, выделяющийся при образовании алюмината).

В результате карбонизации раствора алюмината кроме $Al(OH)_3$ получают ценные химические продукты – соду $Na_2CO_3$ и поташ $K_2CO_3$ (если нефелин содержит калий). Описанная переработка нефелина является примером практически безотходного производства.

Для получения особо чистого алюминия (до 99,99999% Al) технический Al нагревают в парах $AlF_3$:

$$2Al(ж) + AlF_3(г) \underset{750\ ^\circ C}{\overset{1050\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} 3AlF(г)$$

При низких температурах AlF неустойчив и при ≈800° С идет обратная реакция. Таким образом алюминий вступает в реакцию в сильно нагретой реакционной зоне и снова выделяется в высокочистом состоянии на более холодном участке. Происходит как бы перегонка, но при этом вещество переносится не в виде пара, а в форме промежуточного химического соединения. Реакции, подобные рассмотренной, называются *транспортными*.

**4. Свойства.** Алюминий – серебристо-белый металл, т. пл. 660° С, т. кип. ≈2500° С, $\rho = 2{,}70$ г/см$^3$, $\varphi^\circ(Al^{3+}/Al) = -1{,}663$ В. Очень мягок, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в фольгу. На воздухе алюминий покрывается тончайшей (≈$10^{-5}$ мм) пленкой $Al_2O_3$, отличающейся большой прочностью. Это объясняет устойчивость металла при комнатной температуре к действию кислорода, воды и других реагентов.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома алюминия $3s^23p$. Характерной степени окисления +3 соответствует строение $3s3p_x3p_y$:



Наличие на внешнем энергетическом уровне незаполненных *p*- и *d*-орбиталей представляет значительные возможности для донорно-акцепторного взаимодействия.

Большая, чем у бора, реакционная способность алюминия следует из сопоставления значений $\Delta G_f^\circ$ (кДж/моль) для их соединений-аналогов:

| $AlF_3$(к) | $AlCl_3$(к) | $Al_2O_3$(к) | AlN(к) |
|---|---|---|---|
| −1431 | −629 | −1582 | −281 |
| $BF_3$(г) | $BCl_3$(г) | $B_2O_3$(к) | BN(к) |
| −1120 | −389 | −1194 | −227 |

Активность алюминия обусловлена не только участием в образовании связей *d*-орбиталей, но и меньшей по сравнению с бором прочностью кристаллической решетки алюминия.

Известны соединения алюминия, в которых он проявляет степень окисления +1. Это галогениды AlF и AlCl, оксид $Al_2O$, существующие только при высокой температуре.

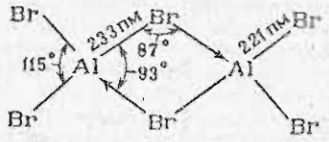
Для аналогов алюминия – галлия и индия – степень окисления +1 более устойчива, а для таллия она характерна. Проявляется общая закономерность – в главных подгруппах периодической системы элементов при переходе сверху вниз, как правило, стабилизируются низкие степени окисления, а в побочных подгруппах – высокие.

Химическая связь в соединениях алюминия более ионная, чем в соединениях бора. Так, $BF_3$ – газ, по химическим свойствам – галогенангидрид, а $AlF_3$ – твердое соединение с высокой температурой плавления, его вполне можно назвать солью. Вследствие меньшей, чем у фтора, электроотрицательности хлора и брома галогениды $AlCl_3$, $AlBr_3$ и $AlI_3$ обнаруживают свойства, промежуточные между свойствами галогенидов неметаллов и солей.

Ион $Al^{3+}$, имеющий малый радиус и большой заряд, проявляет склонность к комплексообразованию, причем у алюминия она больше, чем у магния (но меньше, чем у бора). Как и вообще для ионов *s*- и *p*-элементов, для $Al^{3+}$ характерно образование комплексов с $H_2O$, $OH^-$, $F^-$, менее устойчивы комплексы с $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$. Однако $Al^{3+}$, как все *s*- и *p*-элементы, не дает прочных комплексов с $NH_3$ и его производными, $CN^-$ и другими лигандами, образующими с ионами *d*-элементов более устойчивые комплексы, чем гидратные и галогенидные.

При комплексообразовании в химическую связь могут вносить вклад свободные *d*-орбитали атома алюминия. Этим объясняется возможность образования комплексов с к. ч. 6, например $[AlF_6]^{3-}$ ($sp^3d^2$-гибридизация). Тенденция к комплексообразованию проявляется и в наличии большого числа кристаллогидратов и кристаллосольватов соединений алюминия. В богатых водой кристаллогидратах и в водных растворах солей алюминия содержатся октаэдрические комплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. С гидрид-ионами $Al^{3+}$ образует тетраэдрический комплекс $[AlH_4]^-$. Известен ряд других комплексов алюминия с к. ч. 4.

Образованием донорно-акцепторных связей обусловлена прочность кристаллической решетки $Al_2O_3$. Галогениды алюминия в газовой фазе димеризованы, состоят из молекул $Al_2Г_6$, которые представляют собой два искаженных тетраэдра, соединенных общим ребром:






Связи формируются $sp^3$-гибридными орбиталями атомов Al и *p*-орбиталями атомов Г. Бор не образует аналогичных молекул, по-видимому, вследствие пространственных затруднений (атомы бора очень малы).

**5. Соединения.** Алюминий не вступает в реакцию с водородом. Гидрид получают косвенным путем, действуя LiH в эфирном растворе на $AlCl_3$:

$$AlCl_3 + 3LiH \longrightarrow AlH_3 + 3LiCl$$

Гидрид алюминия $AlH_3$ – белый порошок. Это полимерное соединение [его формулу часто записывают как $(AlH_3)_n$], в котором атомы Al связаны мостиковыми водородными связями, аналогичными связям в бороводородах. Этот полимер состоит из тетраэдрических групп $[AlH_4]$, связанных общими ребрами, $d(Al-H) = 172$ пм. При 105° С $AlH_3$ разлагается на Al и $H_2$.

Если для реакции с $AlCl_3$ взять большее количество LiH, то получается тетрагидридоалюминат (алюмогидрид) лития

$$AlCl_3 + 4LiH \longrightarrow Li[AlH_4] + 3LiCl$$

Тетрагидридоалюминат лития $Li[AlH_4]$ – устойчивое солеподобное соединение. Это очень сильный восстановитель, с водой реагирует с выделением водорода:

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \longrightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2$$

При нагревании алюминий энергично взаимодействует с кислородом:

$$2Al(к) + 3O_2(г) = 2Al_2O_3(к);\ \Delta G^\circ = -3164\ кДж$$

Оксид алюминия $Al_2O_3$ – очень твердое, тугоплавкое соединение, т. пл. 2072° С, т. кип. ≈3500° С. Известны три его модификации: $\alpha$, $\beta$ и $\gamma$. Чаще встречается $\alpha$-форма $Al_2O_3$ – корунд. Его структура отвечает гексагональной плотнейшей упаковке атомов O, в котором $^2/_3$ октаэдрических пустот заняты атомами Al; $d(Al-O)$ равно 186 и 197 пм.

Прочность связи Al – O (включающей донорно-акцепторное взаимодействие за счет свободной *d*-орбитали атома Al и неподеленной электронной пары атома O) объясняет химическую стойкость $Al_2O_3$, его огнеупорность и твердость, обилие природных соединений, содержащих связи – Al–O–Al–. При комнатной температуре компактный оксид алюминия не реагирует с водой, кислотами, щелочами.

Гидроксид алюминия получают действием щелочи на растворы солей алюминия:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

Формула $Al(OH)_3$ условна, осажденный гидроксид алюминия содержит большое количество химически связанной воды, поэтому точнее писать его формулу $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$. При высушивании получается продукт, состав которого близок к AlO(OH), или (в другой записи) $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Гидроксид алюминия – типичное амфотерное соединение, реагирует с кислотами и щелочами:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

$$Al(OH)_3 + 3OH^- \longrightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$$

В водных растворах, содержащих щелочь, наряду с гексагидроксоалюминат-ионами $[Al(OH)_6]^{3-}$ существуют и другие ионы, в частности, $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[AlO(OH)_4]^{3-}$, $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$, а также полиядерные комплексы $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ и более сложные. Содержание этих частиц зависит от концентрации, pH, температуры и предшествующей «истории» образца. В гидроксокомплексах алюминия содержатся также молекулы $H_2O$, которые в формулах обычно не указывают. (Формулы растворенных алюминатов, как правило, записывают упрощенно $MAlO_2$, имея в виду продукт, получающийся при обезвоживании аквасоли $M[Al(OH)_4(H_2O)_2]$).

В отличие от многих гидроксидов *d*-элементов, $Al(OH)_3$ не растворяется в растворе $NH_3$.

Металлический алюминий, поверхность которого покрыта защитной пленкой $Al_2O_3$, не реагирует с водой, однако, если эту пленку разрушить, например амальгамированием, происходит бурное взаимодействие металла с $H_2O$ с образованием $Al(OH)_3$ и $H_2$.

С кислотами алюминий активно взаимодействует с выделением водорода:

$$2Al + 6H^+ + 12H_2O \longrightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2$$

Однако очень разбавленные и очень концентрированные растворы азотной и серной кислот на алюминий практически не действуют, так как происходит пассивация – оксидная пленка упрочняется. В умеренно концентрированных растворах этих кислот алюминий химически растворяется.

Алюминий энергично взаимодействует с щелочами в растворах, поскольку они растворяют защитную оксидную пленку:

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2$$

Безводные алюминаты можно получить нагреванием $Al_2O_3$ или $Al(OH)_3$ с оксидами или гидроксидами металлов. При этом образуются как метаалюминаты, например $NaAlO_2$, так и различные полиалюминаты, например, система $CaO-Al_2O_3$ содержит пять соединений: $2CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$. Метаалюминатом является полудрагоценный минерал шпинель $Mg(AlO_2)_2$.

Алюминаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Они устойчивы только в сильнощелочной среде, в нейтральном растворе подвергаются практически полному гидролизу.

Алюминий энергично взаимодействует с галогенами, образуя галогениды $AlHal_3$. Фторид алюминия $AlF_3$ – малорастворимое и тугоплавкое вещество, остальные галогениды алюминия хорошо растворяются не только в воде, но и во многих органических растворителях, легкоплавки и летучи. В расплавленном состоянии они неэлектропроводны. «Дымят» на воздухе вследствие испарения, поглощения паром влаги и образования твердых кристаллогидратов.

Растворение галогенидов алюминия в воде сопровождается выделением большого количества теплоты. Так, если кусок $AlBr_3$ бросить в воду, то происходит сильный взрыв ($\Delta H^\circ_{раст} = -133$ кДж/моль). Из водных растворов выделяются кристаллогидраты $AlHal_3 \cdot 6H_2O$, имеющие строение $[Al(H_2O)_6]Hal_3$. Безводные $AlCl_3$, $AlBr_3$, $AlI_3$ нельзя получить удалением из кристаллогидратов воды, так как при нагревании происходит гидролиз

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3H_2O\uparrow + 3HCl$$

После прокаливания остается $Al_2O_3$.

С фторидами щелочных металлов $AlF_3$ образует гексафторалюминаты, содержащие октаэдрический ион $[AlF_6]^{3-}$; наиболее важным из них является криолит $Na_3[AlF_6]$.

При высокой температуре (≈800° С) алюминий взаимодействует с азотом, образуя нитрид AlN. Его можно получить также, действуя на Al аммиаком при нагревании:

$$2Al + 2NH_3 \longrightarrow 2AlN + 3H_2$$

Если поджечь смесь порошкообразных алюминия и серы, они бурно взаимодействуют, образуя сульфид $Al_2S_3$.

Нагреванием алюминия с углеродом в электрической печи (≈2000° С) получают карбид $Al_4C_3$, который можно рассматривать как производное метана, о чем свидетельствует его состав и реакция с водой

$$Al_4C_3(к) + 12H_2O(ж) = 3CH_4(г) + 4Al(OH)_3(к);\ \Delta G^\circ = -1771\ кДж$$

Известно много солей алюминия. В растворе соли алюминия подвергаются



гидролизу, первой стадией которого является отщепление ионов водорода от молекулы $H_2O$ в гидратном комплексе:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH^-]^{2+} + H^+$$

Затем образуются различные полиядерные комплексы ($[Al_2(OH)_2]^{4+}$ и др.), которые остаются в растворе. Поэтому при растворении солей алюминия не наблюдается образование осадка гидроксида, хотя протекание процесса гидролиза легко заметить по изменению pH раствора.

Соли алюминия, образованные очень слабыми кислотами (сульфид, карбонат и др.), гидролизуются полностью.

В промышленности и лабораторной практике часто используют сульфат алюминия в виде кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Сульфат алюминия образует с сульфатами одновалентных металлов двойные соли – квасцы. Квасцами называют изоморфные соединения, кристаллическая решетка которых состоит из ионов $[Э^+(H_2O)_6]^+$, $[Э^{+3}(H_2O)_6]^{3+}$ и $SO_4^{2-}$.

Общая формула квасцов $M^+M^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Известно несколько десятков подобных соединений. Квасцы хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из растворов, образуя большие октаэдрические кристаллы. Они негигроскопичны. В лабораторной и технологической практике часто применяют алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Алюминий по химическим свойствам во многом похож на бериллий. Так, гидроксиды $Be(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ амфотерны, ионы $Be^{2+}$ и $Al^{3+}$ сильно гидратируются и образуют аналогичные по составу и сходные по свойствам комплексы. О сходстве этих элементов свидетельствует зависимость, представленная на рис. 3.10. Почти для всех указанных на рис. 3.10 веществ экспериментальные точки близки к прямой, отвечающей равному (в расчете на эквивалент) химическому сродству.

6. Применение. Алюминий второй (после железа) металл по объему производства и применения в технике. Используют как чистый алюминий, так и сплавы. Сплав дюралюминий (сокращенно дуралюмин, дюраль), содержащий, кроме алюминия, ≈4% (масс.) Cu, 1,5% Mg, 0,5% Mn – основной конструкционный материал в самолетостроении. Большое количество алюминия идет на изготовление проводов. Следует заменять (где это возможно) медные провода алюминиевыми, так как медь значительно более дорога и дефицитна.

Из алюминиевых сплавов был изготовлен первый искусственный спутник Земли.

Благодаря большому отрицательному значению $\Delta G^\circ_f(Al_2O_3)$ возможен процесс алюмотермии – выделение металлов из их оксидов при действии алюминия. Этот весьма общий метод получения металлов был предложен Н. Н. Бекетовым в 1859 г. Алюмотермию используют для лабораторного получения многих металлов (Mn, Cr, V, W и др.) и в ряде случаев в промышленности (получение Sr, Ba и др.).

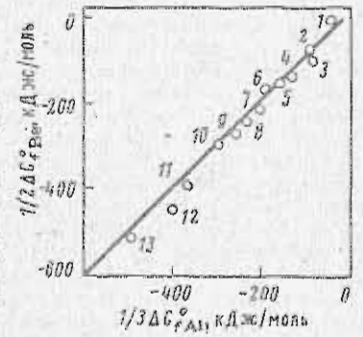



Рис. 3.10. Взаимосвязь между изменением энергии Гиббса образования аналогичных соединений алюминия и бериллия:
*1* – AlCl (г) и BeCl (г); *2* – AlN и BeN; *3* – $Al_2S_3$ и BeS; *4* – $AlI_3$ и $BeI_2$; *5* – $AlBr_3$ и $BeBr_2$; *6* – $Al_2Cl_6$ (г) и $Be_2Cl_4$ (г); *7* – $AlCl_3$ и $BeCl_2$, *8* – $Al^{3+}$(р) и $Be^{2+}$(р); *9* – $Al_2O_3$ и BeO; *10* – $H_3[Al(OH)_6]$ и $H_2[Be(OH)_4]$; *11* – $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$; *12* – $AlF_3$ и $BeF_2$; *13* – $Al_2(SO_4)_3$ и $BeSO_4$

Большое практическое применение имеет оксид алюминия. Из него изготавливают огнеупорную и химически стойкую керамику. Разработана технология получения прозрачной корундовой керамики. В больших количествах выращивают монокристаллы чистого $Al_2O_3$ (лейкосапфир) и с добавками примесей (искусственные рубины и сапфиры). Из них изготавливают лазеры и подшипники для точных механизмов.

Соединения алюминия входят в состав многих продуктов силикатной промышленности (цемент, фарфор, керамика и др.).

Хлорид алюминия в больших количествах используется в технологии органических веществ в качестве катализатора (реакция Фриделя – Крафтса и др.). Квасцы применяют в кожевенной и текстильной промышленности.

Сульфат алюминия применяют для очистки воды. Реакция

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3\downarrow + 6CO_2$$

обычно является первым этапом водоочистки (хлопья гидроксида алюминия увлекают в осадок различные примеси).

Гидридоалюминат лития в значительных количествах используют в органических синтезах.

## 7.3.3. Галлий, индий, таллий

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** В устойчивых к действию воздуха и воды соединениях галлий Ga и индий In проявляют степень окисления +3. Для таллия Tl известно много соединений, содержащих $Tl^{+3}$ и $Tl^{+1}$ причем степень окисления +1 более характерна. Важнейшие соединения этих элементов: $GaCl_3$, GaAs, $InCl_3$, InSb, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$, $TlNO_3$, $Tl_2SO_4$.

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет Ga $1{,}5 \cdot 10^{-3}$% (масс.), In $1{,}4 \cdot 10^{-5}$%, Tl $4{,}5 \cdot 10^{-5}$%. Это редкие и рассеянные элементы. Они входят как примесь в различные руды. Галлий сопутствует алюминию и цинку, небольшие количества индия и таллия изоморфно распределены в сульфидных полиметаллических рудах.

**3. Получение.** Соли и оксиды Ga, In, Tl выделяют путем переработки отходов производства алюминия и извлечения соединений этих металлов из полиметаллических руд. Свободные металлы получают электролизом подкисленных водных растворов солей или восстановлением оксидов (углем, водородом). Выделенные металлы очищают зонной плавкой или методами амальгамной металлургии (см. разд. 7.4.3 и 8.9). О легкости их получения путем восстановления свидетельствуют следующие данные: если для $Al_2O_3$ $\Delta G_f^\circ = -1582$ кДж/моль, то для $Ga_2O_3$ и $In_2O_3$ эта величина значительно меньше, она соответственно составляет −998 и −832 кДж/моль.

**4. Свойства.** В свободном состоянии элементы Ga, In, Tl – серебристо-белые металлы. При действии кислорода галлий приобретает голубовато-серый оттенок, окраска индия не изменяется. Оба этих металла на воздухе вполне устойчивы, в отличие от таллия, который во влажной атмосфере покрывается слоем гидроксида и быстро разрушается. Индий и таллий легко режутся ножом, галлий тверже, он по твердости близок к олову, но в отличие от него при ударе раскалывается на более мелкие куски. Некоторые свойства рассматриваемых металлов указаны в табл. 3.3.

Галлий – один из трех элементов, свойства которых очень подробно предсказал Д. И. Менделеев (в 1871 г.) до их открытия, Д. И. Менделеев предсказал даже метод, каким будет открыт галлий – спектральный. Тогда же Д. И. Менделеев указал, что индий в соединениях не двухвалентный (как считали, учитывая его совместное нахождение с цинком) и соответственно исправил принятую в то время атомную массу этого элемента.

Уникальная среди металлов кристаллическая решетка галлия, состоящая из атомных пар $Ga_2$, обусловливает необычные свойства металлического галлия.



*Таблица 3.3. Некоторые свойства галлия, индия, таллия*

| Металл | Т. пл., °С | Т. кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Ga | 30 | 2403 | 5,90 | −0,529 ($Ga^{3+}/Ga$) |
| In | 157 | 2024 | 7,3 | −0,336 ($In^{3+}/In$) |
| Tl | 304 | 1475 | 11,8 | −0,336 ($Tl^{+}/Tl$) |

В частности, он имеет минимальную температуру плавления в ряду металлов подгруппы IIIA, меньшую плотность кристаллов по сравнению с жидкостью, соответственно 5,9037 и 6,0947 г/см$^3$ (аналогичную аномалию проявляет $H_2O$), большую склонность к переохлаждению. Галлий – вещество с очень большим температурным интервалом существования жидкой фазы. В парообразном состоянии галлий одноатомен.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов:

$$Ga\ 3d^{10}4s^24p;\ In\ 4d^{10}5s^25p;\ Tl\ 5d^{10}6s^26p.$$

Таким образом, атомы этих элементов по строению внешнего электронного слоя сходны с B и Al. Однако ионы $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ и $Tl^{3+}$ имеют внешние оболочки, содержащие десять $d$-электронов, тогда как $Al^{3+}$ обладает электронной конфигурацией атомов благородных газов $s^2p^6$. Следовательно, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$, $Tl^{3+}$ не являются аналогами $Al^{3+}$. Как и $Al^{3+}$, электронную конфигурацию атомов благородных газов имеют ионы элементов подгруппы IIIБ – $Sc^{3+}$, $Y^{3+}$, $La^{3+}$. Поэтому изменение многих свойств соединений элементов в ряду B, Al, Sc, Y, La происходит плавно, тогда как для подгруппы IIIA наблюдается излом кривой зависимости свойств от порядкового номера элемента (рис. 3.11). Кривая для $Ga^{3+}$, $In^{3+}$, $Tl^{3+}$ лежит на ≈30 пм ниже кривой для благородногазовых ионов, что обусловлено $d$- и $f$-сжатием. По той же причине атомный радиус Ga немного меньше радиуса Al (хотя в атоме Ga значительно больше электронов) и сумма трех первых энергий ионизации у атома Ga несколько больше, чем у атома Al. Следовательно, по свойствам соединения $Ga^{3+}$ близки к соединениям $Al^{3+}$. Химическая связь в галогенидах галлия $GaCl_3$, $GaBr_3$, $GaI_3$ промежуточна между ковалентной и ионной, что обусловливает низкие температуры плавления и кипения этих веществ.

Соединения Ga, In и особенно Tl ядовиты.

**5. Соединения.** С водородом металлы Ga, In, Tl не реагируют. Косвенным путем можно получить легко разлагающиеся гидриды: $Ga_2H_6$ (жидкость) и твердые $GaH_3$ и $InH_3$ (полимеры, аналогичные $AlH_3$).

При нагревании Ga, In, Tl реагируют с кислородом с образованием соответственно амфотерного оксида $Ga_2O_3$ (изоструктурен корунду $Al_2O_3$), слабо амфотерного оксида $In_2O_3$ и смеси оксидов $Tl_2O_3$ и $Tl_2O$. Образующаяся при нагревании смесь оксидов таллия содержит тем больше $Tl_2O_3$, чем ниже температура. Это становится понятным, если учесть $\Delta G$ и $\Delta S$ реакций:

$2Tl(к) + {}^3/_2O_2(г) = Tl_2O_3(к)$; $\Delta G^\circ = -332$ кДж

$2Tl(к) + {}^1/_2O_2(г) = Tl_2O(к)$; $\Delta G^\circ = -156$ кДж

Поскольку в обеих реакциях происходит поглощение газа (кислорода), для них $\Delta S^\circ < 0$, причем для первой реакции $\Delta S^\circ$

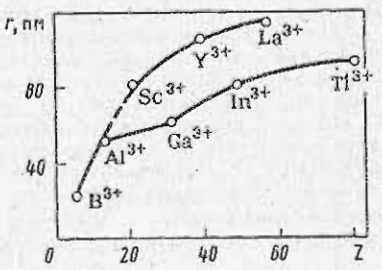



Рис. 3.11. Зависимость радиусов ионов элементов III группы от порядкового номера элемента

больше по абсолютной величине. Следовательно, при повышении температуры абсолютная величина $\Delta G^\circ$ первой реакции уменьшается сильнее и эта реакция будет протекать в меньшей степени, чем вторая.

Повышение устойчивости низких степеней окисления в ряду Ga, In, Tl иллюстрирует следующая закономерность: $Ga_2O_3$ плавится без разложения, $In_2O_3$ разлагается при нагревании выше 850° С, $Tl_2O_3$ начинает отщеплять кислород уже при 90° С, превращаясь в $Tl_2O$.

Оксиды $Ga_2O_3$, $In_2O_3$, $Tl_2O_3$ можно получить также прокаливанием солей кислородсодержащих кислот (нитратов, сульфатов). Эти оксиды растворяются в кислотах с образованием солей. Взаимодействие с щелочами в указанном ряду ослабевает: $Ga_2O_3$ растворяется в растворах щелочей хорошо, $Tl_2O_3$ практически не растворяется.

При действии щелочей на $Ga_2O_3$ и $In_2O_3$ получаются соли – галлаты и индаты. Безводные галлаты имеют состав $M^+GaO_2$, из растворов могут быть выделены

$$M^+[Ga(OH)_4] \text{ и } M_3^{2+}[Ga(OH)_6]_2.$$

Гидроксоиндаты $M_3^+[In(OH)_6]$ образуются только при большом избытке щелочи. При действии воды галлаты и индаты практически полностью гидролизуются.

С водой галлий и индий не реагируют; таллий медленно взаимодействует с ней, при этом образуется гидроксид таллия TlOH и выделяется водород. Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ получают, действуя щелочами на растворы солей $Э^{3+}$. Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, и $Tl(OH)_3$ – не растворимые в воде, слабые основания; $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ амфотерны, основная и кислотная диссоциация $Ga(OH)_3$ происходят почти в одинаковой степени, у $In(OH)_3$ преобладают основные свойства. В соответствии со значениями $\Delta G^\circ$ реакций

$$2Ga(OH)_3(к) = Ga_2O_3(к) + 3H_2O(г);\ \Delta G^\circ = -8 \text{ кДж}$$

$$2Tl(OH)_3(к) = Tl_2O_3(к) + 3H_2O(г);\ \Delta G^\circ = -117 \text{ кДж}$$

для обезвоживания $Ga(OH)_3$ требуется нагревание, а $Tl(OH)_3$ самопроизвольно теряет воду при комнатной температуре.

Поскольку электродные потенциалы металлов Ga, In, Tl отрицательны, они вытесняют водород из кислот. Интенсивность взаимодействия растет от Ga к Tl: галлий растворяется в кислотах медленно, индий – быстро, таллий – энергично и с образованием $Tl^+$ в отличие от Ga и In, дающих $Ga^{3+}$ и $In^{3+}$. Галлий и индий взаимодействуют также со щелочами с образованием галлатов и индатов и выделением водорода, причем Ga реагирует быстро, In – медленно.

При комнатной температуре Ga, In, Tl реагируют с галогенами $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, а при нагревании с $I_2$. В результате образуются галогениды $ЭГ_3$. По свойствам $GaГ_3$ ближе к галогенидам неметаллов, $InГ_3$ и $TlГ_3$ – к солям.

Известно много солей $Ga^{+3}$, $In^{+3}$, $Tl^{+3}$, большинство их хорошо растворимо в воде. Ионы $Ga^{3+}$ и $In^{3+}$ бесцветны, $Tl^{3+}$ имеет светло-желтую окраску. Все соли рассматриваемых металлов $Э^{+3}$ подвержены гидролизу.

Большое практическое значение имеют арсенид галлия GaAs и антимонид индия InSb. Их получают сплавлением соответствующих элементных веществ. Это полупроводники, их кристаллические решетки относятся к структурному типу сфалерита. Аналогичное строение имеют кремний, германий и ряд других кристаллических веществ, объединяемых названием «алмазоподобные полупроводники». Молекула арсенида галлия изоэлектронна германию и по многим свойствам GaAs похож на него, в частности $S^\circ(GaAs) \approx 2S^\circ(Ge)$.

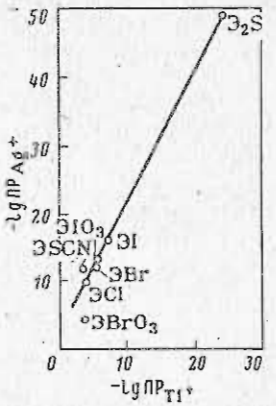
Известен ряд соединений $Ga^+$ и $In^+$. Под действием воды все эти вещества диспропорционируют:

$$3Э^+ \longrightarrow 2Э^0 + Э^{+3}$$

Есть соединения, в которых Ga и In формально двухвалентны, например



Рис. 3.12. Взаимосвязь между произведениями растворимости некоторых солей $Tl^+$ и $Ag^+$ при 25 °С




$GaCl_2$, но в действительности в них содержатся $Э^+$ и $Э^{+3}$ ($GaCl_2$ – это $Ga^+[Ga^{+3}Cl_4]$).

Для таллия степень окисления +1 представлена большим числом стабильных соединений. Они не диспропорционируют, наоборот, соединения $Tl^{+3}$ обычно разлагаются при небольшом нагревании, превращаясь в соединения $Tl^+$.

Ионы $Tl^+$ и $Rb^+$ имеют близкие радиусы (см. табл. 1.5), поэтому по некоторым свойствам соединения $Tl^+$ напоминают соединения щелочных металлов, например TlOH – сильное основание, хорошо растворимое в воде (1,5 моль/л при 20° С). Подобно щелочным металлам таллий образует полииодид $TlI_3$ и полисульфид $Tl_2S_3$; наблюдается изоморфизм многих соединений (например, $TlNO_3$ и $KNO_3$). В отличие от $Tl^{+3}$, для $Tl^+$ не характерно комплексообразование.

Вместе с тем при сравнении $Tl^+$ и $Э^+$ (ионов щелочных металлов) проявляется различие в строении предшествующего внешнему электронного слоя. При нагревании выше 100° С TlOH разлагается на $Tl_2O$ и $H_2O$, в то время как гидроксиды щелочных металлов устойчивы и при температуре красного каления. О значительном различии в термической стойкости TlOH и RbOH свидетельствуют значения $\Delta G^\circ$ реакций

$$2TlOH(к) = Tl_2O(к) + H_2O(г);\ \Delta G^\circ = 8 \text{ кДж}$$

$$2RbOH(к) = Rb_2O(к) + H_2O(г);\ \Delta G^\circ = 205 \text{ кДж}$$

Другие особенности сближают соединения $Tl^+$ и $Ag^+$. Подобно галогенидам серебра галогениды таллия TlCl, TlBr и TlI малорастворимы в воде и разлагаются под действием света. Малорастворимы также $Tl_2S$ и $Tl_2SO_4$. Незначительная растворимость TlCl и $Tl_2SO_4$ обусловливает пассивацию таллия в холодных хлороводородной и серной кислотах. Сходство соединений $Tl^+$ и $Ag^+$ иллюстрирует рис. 3.12.

В отличие от подгруппы IA и IIA, в которых более ярко выражено сходство свойств элементов и их соединений, а различия невелики, для элементов подгрупп IIIA более заметно проявляются различия в свойствах, поэтому представляется целесообразным отдельно рассматривать химию бора, алюминия и подгруппы галлия с выделением особенностей свойств таллия.

Вместе с тем нужно обратить внимание и на черты сходства всех элементов подгруппы IIIA. Из рис. 3.13*а* следует, что зависимость стандартных энтальпий образования кристаллических галогенидов рассматриваемых элементов от их порядкового номера сложная и вместе с тем она однотипна для разных соединений. Поэтому сопоставление значений $\Delta H_f^\circ$ для любых двух рядов галогенидов должно привести к зависимости, близкой к прямолинейной, об этом свидетельствует рис. 3.13*б*. Галогениды бора в данном сопоставлении исключены, поскольку эти соединения элемента второго периода, они, как обычно, выпадают из общей закономерности. Кроме того, в отличие от других представленных на рис. 3.13*б* веществ, $BF_3$ и $BCl_3$ при стандартной температуре газообразны.

6. Применение. Металлический галлий и индий используются в вакуумной технике: галлий для жидкометаллических затворов (заменяющих ртутные), мягкий и вязкий индий в качестве уплотняющих прокладок в аппаратах, где создается высокий вакуум.

Разнообразное применение имеют полупроводниковые материалы на основе

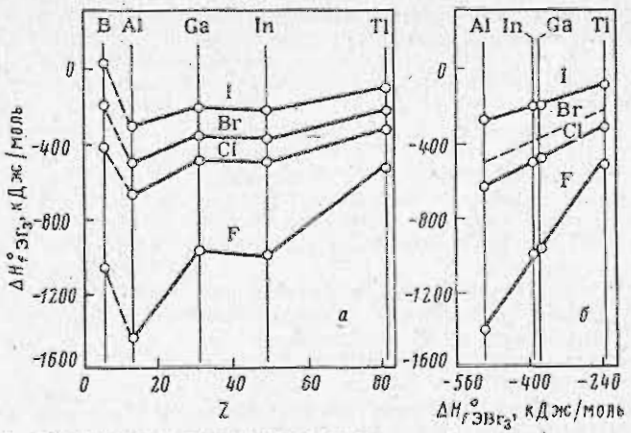



Рис. 3.13. Зависимость стандартной энтальпии образования галогенидов $ЭГ_3$ элементов в IIIA подгруппе от порядкового номера элемента (*а*) и взаимосвязь между энтальпиями образования $ЭBr_3$ и $ЭГ_3$ (*б*)

элементов подгруппы галлия (это GaAs, GaSb, InAs, InSb, $Tl_2S_3$ и другие соединения Ga, In, Tl). Для их получения требуются металлы очень высокой чистоты. Эти полупроводники работают в фотоэлементах и фотосопротивлениях, воспринимающих инфракрасное излучение, полупроводниковых лазерах и многих других устройствах. Из монокристаллов TlCl, TlBr, TlI и их твердых растворов изготавливают линзы, призмы и другие детали оптических приборов, работающих в инфракрасной области спектра.

*Дополнение*

**w = 0**

Элементные вещества. Al – реш. Cu, $d(Al - Al) = 286$ пм; Ga – графитоподобная ромб. реш., состоящая из $Ga_2$, $d(Ga - Ga) = 248$ пм; In – реш. $\gamma$-Mn, $d(In - In) = 324$ пм и 337 пм; $\alpha$-Tl – реш. Mg.

Бороводороды. Диборан $B_2H_6$, т. пл. −165° С, т. кип. −92° С, разл. при $t > 25°$ С; тетраборан $B_4H_{10}$, т. пл. −120° С, т. кип. 18° С, разл. при 25° С; пентаборан-9 $B_5H_9$, т. пл. −46° С, т. кип. 60° С, разл. при 150° С; пентаборан-11 $B_5H_{11}$, т. пл. −123° С, т. кип. 65° С, при 25° С превращается в $B_{10}H_{14}$; декаборан-14 $B_{10}H_{14}$, т. пл. 100° С, т. кип. 213° С, разл. при 150° С; декаборан-16 $B_{10}H_{16}$ (к). Известны другие бороводороды и их производные, в частности, довольно устойчивые соединения, содержащие атомы металлов: $NaB_3H_8$, $CsB_{10}H_{20}$, $NH_4B_{10}H_{10}$, $CsB_{12}H_{12}$.

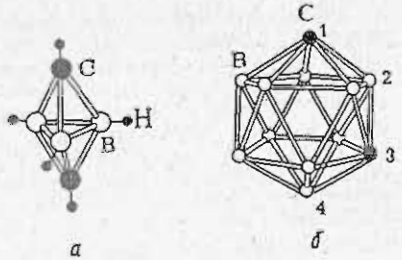
Гидриды. $(GaH_3)_n$, т. пл. −20° С, разл. при −15° С; $(InH)_n$ разл. при 340° С, не раств. в органических растворителях; $(TlH)_n$ – коричневый порошок, разл. при 270° С, не раств. в органических растворителях, гидролизуется медленно.

Тетрагидридобораты. $Li[BH_4]$(к) разл. при 278° С; $Na[BH_4]$(к) разл. при 400° С; $K[BH_4]$(к) разл. при 500° С; $Be[BH_4]_2$(к) – полимер, возг. при 91° С; $M^+[BH_4]$ имеют реш. NaCl, ион $[BH_4]^-$ – тетраэдрический, $d(B - H) = 126$ пм. Известны многие другие борогидриды.

Карбораны (аналоги бороводородов, содержащие наряду с бором углерод, обычно более стабильны, чем бороводороды). Карборан $B_3H_3C_2H_2$



Рис. 3.14–3.15. Строение карборанов $B_3H_3C_2H_2$ (*а*) и мета-$B_{10}H_{10}C_2H_2$ (*б*) (бороуглеродный скелет)




(рис. 3.14*а*) – изоэлектронен $B_4H_{10}$, т. пл. −126° С, т. кип. −4° С, образуется из смеси $B_5H_9$ и $C_2H_2$ под действием электрического разряда; $B_{10}H_{10}C_2H_2$(к) – изоэлектронен аниону $(B_{12}H_{12})^{2-}$ (молекула – правильный икосаэдр, рис. 3.14*б*) образуется из $B_{10}H_{14}$ и $C_2H_2$, раств. в органических растворителях, атомы водорода можно заместить на другие атомы и группы, известно три изомера:

орто-изомер (C,C-1,2), т. пл. 320° С, $\mu = 1{,}51 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; мета-изомер (C,C-1,3), т. пл. 263° С, $\mu = 0{,}95 \cdot 10^{-29}$ Кл · м; пара-изомер (C,C-1,4), т. пл. 261, $\mu = 0$; орто-изомер $\xrightarrow{475°\ С}$ мета-изомер $\xrightarrow{615°\ С}$ пара-изомер.

Карбид $B_4C$(к) – черный, реш. NaCl, т. пл. 2450° С, т. кип. > > 3500° С, $\rho = 2{,}5$ г/см$^3$.

**w = +1**

Галогениды. $(BF)_n$ – бесцветный, $(BCl)_n$ – желтый, $(BBr)_n$ – красный, $(BI)_n$ – черный ($n = 4, 7, 8, 9$); $B_4Cl_4$ – желтый, т. пл. 95° С, разл. при 200° С, воспламеняется на воздухе; GaI – т. пл. 271° С; $\alpha$-InCl – желтый, т. пл. 225° С, т. кип. 653° С, при 120° С превращается в красный $\beta$-InCl, реш. InCl содержит тетраэдры $[In_4]$, $d(In - In) = 361$ пм, $d(In - Cl) = 240$ пм; InBr – оранжевый, т. пл. 285° С, т. кип. 662° С, $d(In - Br) = 254$ пм; InI – т. пл. 360° С, т. кип. 743° С, $d(In - I) = 286$ пм; InBr и InI имеют реш. желтого TlI; TlF – реш. NaCl (искаженная структура), $d(Tl - F) = 259$–$304$ пм, т. пл. 327° С, т. кип. 665° С, раств. в $H_2O$; TlCl – т. пл. 431° С, т. кип. 818° С, ПР = $10^{-4}$, $d(Tl - Cl) = 332$ пм; TlBr – светло-желтый, т. пл. 461° С, т. кип. 816° С, ПР = $10^{-6}$, $d(Tl - Br) = 344$ пм; TlI – желтый, т. пл. 442° С, т. кип. 825 °С, при 170°С переходит в красную форму, ПР = $10^{-8}$, $d(Tl - I) = 364$ пм; TlCl, TlBr и TlI (красный) имеют реш. CsCl, TlI (желтый) – ромб. слоистая структура (к. ч. Tl и I равно 7). Пар TlF состоит из молекул TlF, $d(Tl - F) = 208$ пм, $d(Tl - Cl) = 248$ пм, $d(Tl - Br) = 262$ пм, $d(Tl - I) = 281$ пм.

Оксиды. $Ga_2O$(к) – коричневый, возг. при 500° С, при 700° С разл. на Ga и $Ga_2O_3$; $In_2O$ – черный, возг. при 700° С; $Tl_2O$ – черный гигроскопичный, т. пл. 303° С, возг. при 400° С. Гидроксид $TlOH \cdot 2H_2O$(к) – желтый.

Сульфиды. $Ga_2S$(к) – черный, разл. водой, при 1000° С разл. на Ga и $Ga_2S_2$; $In_2S$(к) – черный; $Tl_2S$ – темно-синий, т. пл. 448° С, т. кип. 1367° С, не раств. в $H_2O$.

Соли $Tl^+$, растворимые в воде. $TlClO_4$ – т. пл. 501° С; TlCN т. пл. 234° С; $Tl_2SO_4$ – реш. $K_2SO_4$, т. пл. 645° С; $TlNO_3$ – т. пл. 206° С ($\beta$-форма) и 334° С ($\alpha$-форма), т. кип. 438° С; $Tl_2CO_3$ – т. пл. 273° С; разл. при 300° С, при действии $CO_2$ на раствор $Tl_2CO_3$ образуется малорастворимый $TlHCO_3$; $TlCH_3COO$ – шелковистые иглы, т. пл. 110° С.

Соли $Tl^+$, мало растворимые в воде. $Tl_2CrO_4$ – желтый, т. пл. 663° С, ПР = $10^{-9}$; $Tl_2Cr_2O_7$ – оранжевый, т. пл. 360° С; $TlNO_2$(к) – желтый, $Tl_3PO_4$ – бесцветный, раств. в конц. $H_3PO_4$ с образованием $TlH_2PO_4$.

$w = +2$

Оксид BO (ам) – белый, возг. при 1500° С, в газовой фазе находятся линейные молекулы O=B–B=O. Гипоборная кислота $B_2(OH)_4$(к) – бесцветная, раств. в $H_2O$, очень сильный восстановитель, при 90° С разл. воду.

Галогениды. $Ga_2Г_4$ и $In_2Г_4$ имеют строение $Э^+[Э^{+3}Г_4]$; $Ga_2Cl_4$ – т. пл. 176° С, т. кип. 535° С, расплав электропроводен; $Ga_2Br_4$ – т. пл. 153° С ($\alpha$-форма) и 165° С ($\beta$-форма); $Ga_2I_4$ – желтый, т. пл. 221° С, т. кип. 580° С; $In_2Cl_4$ – т. пл. 240° С; т. кип. 655° С; $In_2Br_4$ – т. пл. 198° С, т. кип. 638° С; $In_2I_4$ – т. пл. 225° С.

$w = +3$

Галогениды. $BF_3$, т. пл. −127° С, т. кип. −100° С; $BCl_3$, т. пл. −107° С, т. кип. 13° С, $BBr_3$, т. пл. −46° С, т. кип. 90° С; $BI_3$, т. пл. 50° С, т. кип. 210° С с разл. В молекулах $BГ_3$ в газовой фазе: $d$(B – F) = 130 пм, $d$(B – Cl) = 173 пм, $d$(B – Br) = 187 пм, $d$(B – I) = 210 пм; $BF_3 \cdot NH_3$ – т. пл. 162° С.

$AlF_3$ – т. пл. 1040° С, т. кип. 1279° С, мало раств. в $H_2O$, образует кристаллогидраты с 1; 3 и $5H_2O$, другие $AlГ_3$ хорошо раств. в $H_2O$; $AlCl_3$ – т. пл. 193° С, т. кип. 180° С (возг.); $AlBr_3$ – т. пл. 98° С, т. кип. 255° С; $AlI_3$ – т. пл. 191° С, т. кип. 386° С, $AlГ_3$ образуют аддукты с донорами электронных пар ($POCl_3$, $R_2O$, Py, $R_3N$, $SO_2$, $H_2S$, NO и др.).

$GaF_3$ – т. пл. > 1000° С, т. кип. 950° С, возг.; $GaCl_3$ – т. пл. 78° С, т. кип. 215° С; $GaBr_3$ – т. пл. 122° С, т.кип. 279° С; $GaI_3$ – желтый, т. пл. 212° С, т. кип. 346° С; $GaГ_3$ образуют аддукты с донорами электронных пар.

$InF_3$ – т. пл. 1172° С, т. кип. > 1200° С; $InCl_3$ – т. пл. 586° С, т. кип. 546° С, возг.; $InCl_3 \cdot 4H_2O$(к); $InBr_3$ – т. пл. 436° С, т. кип. 372° С; $InI_3$ – красный, т. пл. 210° С, при 40° С медленно переходит в желтую форму. В газовой фазе $GaГ_3$ и $InГ_3$ содержатся димеры, аналогичные $Al_2Г_6$, а при высоких температурах – плоские треугольные молекулы $ЭГ_3$.

$TlF_3$ – т. пл. 550° С (разл.), раств. в $H_2O$; $TlCl_3$(к) – разл. при 40° С, раств. в $H_2O$.

$TlCl_3 \cdot 4H_2O$(к); $TlBr_3 \cdot 4H_2O$; $TlI_3$(к) – черный, мало раств. в $H_2O$, в растворе устанавливается равновесие $Tl^{3+} + 3I^- \rightleftarrows Tl^+ + I_3^-$.

Оксиды. $Ga_2O_3$ – т. пл. 1795° С; $In_2O_3$ – желтый, т. пл. 1910° С, возг., при нагревании становится коричневым; $Tl_2O_3$ – т. пл. 716° С, т. кип. 1169° С, при 500° С разл. с выделением $O_2$.

Сульфиды. $B_2S_3$ – т. пл. 310° С, легко возг. в токе $H_2S$; $Al_2S_3$ – т. пл. 1120° С; $Ga_2S_3$ – желтый, т. пл. 1250° С, полностью гидролизуется; $In_2S_3$ – желтый, т. пл. 1050° С, не раств. в $H_2O$; $Tl_2S_3$ – черный, т. пл. 260° С, не раств. в $H_2O$.

Нитрид BN – графитоподобный, т. пл. 3000° С (под давлением $N_2$), возг. с разл. при 1000° С, $d$(B – N) = 145 пм (в слоях атомов); BN – алмазоподобный, разл. при 2000° С, $d$(B – N) = 157 пм.

Хорошо растворимые в воде соли: $Al(ClO_4)_3 \cdot 15H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $In(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $In_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O$.

«Алмазоподобные полупроводники» (реш. сфалерита) GaP – т. пл. 1467° С, GaAs – т. пл. 1245° С; GaSb – т. пл. 712° С; InP – т. пл. 1058° С; InAs – т. пл. 942° С; InSb – т. пл. 525° С.

## 7.4. ПОДГРУППА IVA (УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ)

### 7.4.1. Углерод

Соединения углерода изучают в курсе органической химии. Только немногие из них считаются неорганическими веществами. Такое разделение условно и



опирается больше на традиции, чем на особенности строения и свойства соединений. Есть довольно много веществ, которые можно отнести как к органическим, так и неорганическим соединениям: $CS_2$, $CCl_4$, HCN, $C_2N_2$ и др.

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В большинстве неорганических соединений углерод имеет степень окисления +4, в оксиде углерода CO и карбонилах металлов степень окисления углерода +2, в дициане $C_2N_2$ и галогенцианах +3 (по ряду химических свойств галогенцианы напоминают молекулы галогенов, поэтому степень окисления галогенов в галогенцианах целесообразно считать равной 0).

Важнейшие неорганические соединения углерода: монооксид и диоксид углерода CO и $CO_2$, карбонилы металлов $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$ и др.; карбонаты, циановодород HCN, цианиды, комплексы, содержащие $CN^-$, тиоцианаты KNCS и др.,; сероуглерод $CS_2$, фосген $COCl_2$, тетрахлорид углерода $CCl_4$, карбиды $CaC_2$, $Fe_3C$, WC, MoC.

2. Природные ресурсы. Содержание углерода в земной коре составляет 0,1%. Большая часть его входит в состав карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$), нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа. Наибольшие запасы природного газа, по-видимому, находятся на дне океанов и в зоне вечной мерзлоты в виде так называемых газогидратов – клатратов, содержащих преимущественно метан $CH_4$, включенный в кристаллическую решетку льда. Добыча углеводородов из газогидратов – задача будущего.

Содержание $CO_2$ в атмосфере невелико (≈0,03%), но его общая масса составляет около 600 млн. т. Углерод входит в состав тканей всех живых организмов. Встречается углерод и в свободном состоянии в виде графита и алмаза.

3. Свойства и получение. Внешняя электронная оболочка атома углерода в основном и возбужденном состоянии имеет строение: $2s^22p^2$ и $1s2p_xp_yp_z$. Таким образом, в валентном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона и во внешнем электронном слое отсутствуют как свободные атомные орбитали, так и неподеленные электронные пары (только для одного элемента, кроме углерода, – водорода характерно подобное состояние атома). Такое электронное строение атома углерода обусловливает две характерных его особенности: возможность образовывать четыре ковалентные связи и неспособность к донорно-акцепторному взаимодействию.

В шкале электроотрицательностей углерод занимает положение посередине, поэтому он может образовывать ковалентные связи с атомами элементов периодической системы, стоящих от него слева (в том числе H), справа (O, N, галогены) и снизу (Si, Ge, Sn, Pb).

Из-за неспособности атома углерода к донорно-акцепторному взаимодействию его связи (одинарные) с водородом, у которого нет неподеленных электронных пар, и с другими атомами, имеющими неподеленные пары электронов, а также связи C–C имеют примерно одинаковую прочность (если бы связи резко отличались по прочности, то какие-то соединения были бы значительно более устойчивыми и все другие легко превращались бы в них). Способность атома углерода образовывать четыре ковалентные связи обусловливает возможность разветвления цепей углеродных атомов и формирования циклических структур. Образование цепей ...–C–C–C–... энергетически значительно выгоднее, чем молекул $C_2$, в которых углерод двухвалентен (см. разд. 2.5) и имеет менее прочные $\pi$-связи, чем $\sigma$-связь в цепях ...–C–C–C–...

Электронное строение атома углерода определяет ряд особых свойств органических соединений. В частности, органические молекулы не образуют прочных кристаллических решеток, отличаются значительной подвижностью, и органические вещества способны растворяться друг в друге. Благодаря этому, можно очень тонко варьировать оказываемые на них химические воздействия и добиваться строго определенных, локальных изменений структуры (а не полного разрушения вещества).

В подавляющем большинстве соединений углерод четырехвалентен (исключения CO и существующие в плазме частицы $C_2$, ·CN, $·CH_3$, $:CH_2$, :CH). Коор-

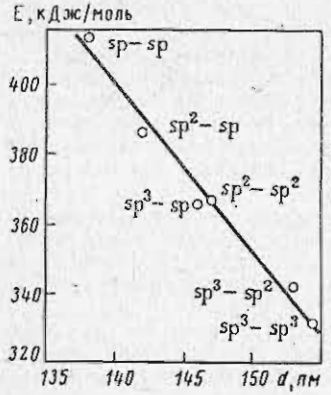



Рис. 3.16. Зависимость энергии одинарной связи С–С от ее длины

динационное число атома С может равняться 4 ($sp^3$-гибридизация, окружение тетраэдрическое, например в $CCl_4$), 3 ($sp^2$-гибридизация и $\pi$-связь, плоское треугольное строение, например $COCl_2$) и 2 ($sp$-гибридизация и две $\pi$-связи, линейная структура, например $CO_2$).

Если для *s*-элементов некоторое упрочнение связи Э–Э обусловлено тем, что в образовании связи при перекрывании *s*-орбиталей некоторый вклад вносят *p*-орбитали, то для *p*-элементов связи короче (а потому и прочнее) в результате вклада *s*-состояний в основную *p*-связь. Это наиболее отчетливо проявляется для углерода. Зависимость роста прочности одинарной связи С–С от уменьшения ее длины близка к линейной (рис. 3.16).

Координационные числа выше 4 для углерода нехарактерны, так как его атом не имеет *d*-орбиталей во внешнем электронном слое. В некоторых карбидах у атома С к. ч. = 6 вследствие связывания частиц в прочную кристаллическую решетку. Образование ионов $CH_5^+$ (при действии электрического разряда на $CH_4$) можно объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей – три протона связаны с углеродом двухцентровыми связями, а два – трехцентровыми.

Известно несколько аллотропных форм углерода. Наиболее распространенной формой является графит. Его кристаллическая решетка (рис. 3.17) состоит из плоских слоев атомов, которые находятся на расстоянии 334 пм и слабо связаны между собою. Поэтому графит легко разделить на чешуйки (он используется как твердая смазка). Химическая связь между атомами углерода в слоях аналогична связям в бензоле – существуют делокализованные $\pi$-связи и $\sigma$-связи, образованные $sp^2$-гибридными орбиталями. Расстояния С–С в бензоле и графите почти одинаковы (соответственно 140 и 141 пм).

Графит имеет малую плотность ($\rho = 2{,}22$ г/см$^3$), электропроводен, обладает высокой теплопроводностью, в этом отношении он похож на металлы. По самое тугоплавкое из простых веществ, т. пл. 4492° С (под давлением 10 МПа; при атмосферном давлении углерод возгоняется при ≈3700° С, не плавясь).

Природный графит встречается редко и находит ограниченное применение. В больших количествах используют искусственный графит, получаемый нагреванием в электропечи при 2200–2800° С углей или нефтяного кокса (продукт пиролиза нефтяного пека). Различные формы графита получают также пиролизом (сильное нагревание без доступа воздуха) ряда органических соединений, в том числе полимеров. Содержание примесей в полученном углероде, его структура, механическая прочность и другие свойства сильно зависят от исходного вещества и технологии термической обработки. Продукты пиролиза, представляющие по составу почти чистый углерод, но полученные в разных условиях, сильно отличаются друг от друга – это различные углеграфитовые материалы.

Представленная на рис. 3.17 кристаллическая решетка графита отвечает идеальному кристаллу; в зависимости от условий получения образуются углеграфитовые материалы с более или менее искаженной структурой. В частности, получены и широко используются стекловидная форма графита (стеклографит), пирографит – материал с сильно выраженной анизотропией тепло- и



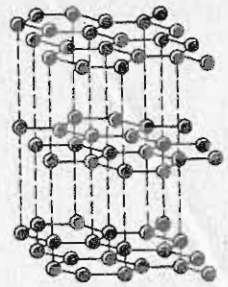


Рис. 3.17. Кристаллическая решетка графита

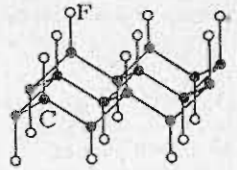



Рис. 3.18. Структура фторида графита

электропроводности (значения этих свойств различаются в зависимости от направления в образце почти на два порядка), тончайшее и очень прочное графитовое волокно (из него изготовляют ткань, выдерживающую в отсутствие окислителей температуру ≈2000° С).

Благодаря тому, что слои атомов в графите находятся далеко друг от друга, в его кристаллическую решетку могут внедряться различные атомы и молекулы: B, F, Na, K, $H_2SO_4$, $FeCl_3$, $FeS_2$ и др. При этом решетка графита обычно деформируется. Так образуются *соединения графита*, их известно много. Это соединения включения. Их состав непостоянен, но содержание внедрившихся частиц не может превышать определенного (для каждого вещества) предела. Таким предельным соотношениям отвечают соединения $C_8K$, $C_{64}Na$, $C_9AlCl_3$ и др. Часто включенное вещество химически взаимодействует с атомами углерода в графите. Так, известен продукт состава $CF_x (x \leq 1{,}12)$ – белый и неэлектропроводный «фторид графита»; его структура состоит из «гофрированных» слоев атомов С и плоских слоев атомов F (рис. 3.18), $d(C-C) = 154$ пм, $d(C-F) = 141$ пм, $\angle CCC = 111°$. Другие соединения графита хорошо проводят ток (некоторые лучше, чем чистый графит).

К разновидностям графита относят также сажу и древесный уголь. Как показывает рентгеноструктурное исследование, эти вещества состоят из мельчайших беспорядочно расположенных частиц графита.

Высокодисперсный углерод обладает значительной адсорбционной способностью. Один из широко применяемых адсорбентов – активный уголь. Его получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром, который удаляет смолистые вещества, заполняющие поры угля, которые повторяют капиллярное строение древесины. В качестве адсорбентов применяют также угли, получаемые из других животных и растительных тканей – кости, крови, фруктовых косточек.

Явление адсорбции было открыто при изучении древесного угля. Способность угля поглощать газы была установлена в 1773 г. Шееле (Швеция) и в 1777 г. Фонтана (Франция). В 1785 г. академик Т. Е. Ловиц (Россия) выявил способность угля адсорбировать растворенные вещества, обстоятельно исследовал это явление и предложил применять его для очистки органических веществ. Академик Н. Д. Зелинский в 1915 г. разработал противогаз, действие которого основано на адсорбции отравляющих веществ активным углем.

Пиролизом определенных сортов каменного угля (коксующиеся угли) получают кокс, представляющий собой углерод (графит), содержащий значительное количество примесей (зола).

Другой аллотропной формой углерода является алмаз. Его плотность (3,51 г/см$^3$) выше, чем графита. В кристаллической решетке алмаза (см. разд. 3.2) каждый атом образует четыре ковалентные связи с соседними атомами ($sp^3$-гибридизация, $d(C-C) = 154$ пм). Известны кристаллы алмаза, имеющие кубическую и гексагональную решетки. Гексагональный алмаз встре-

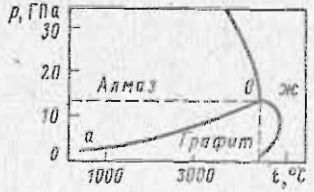



Рис. 3.19. Диаграмма состояния углерода

чается в природе исключительно редко. Кристаллы с кубической решеткой обычно имеют форму октаэдров. Изредка находят алмазы, окрашенные примесями в различные цвета, они особенно ценятся. Значительная часть природных кристаллов темные, они ценятся меньше, чем прозрачные ювелирные алмазы.

Алмаз – самый дорогой из драгоценных камней. Массу алмаза выражают в каратах, 1 карат соответствует 0,2 г. Стоимость алмаза зависит от размера образца, она возрастает приблизительно пропорционально квадрату его массы. Самый большой из найденных алмазов весил около 600 г.

Начиная с конца XVIII века, когда установили, что алмаз является разновидностью углерода, было предпринято много попыток получения искусственных алмазов. Они не могли привести к успеху до тех пор, пока не была разработана теория процесса превращения графита в алмаз и техника, позволяющая поддерживать в течение длительного времени очень высокие давление и температуру. Термодинамический расчет равновесия графит – алмаз был впервые опубликован О. И. Лейпунским в 1939 г. (СССР). Первые искусственные алмазы получены в Швеции (Э. Лундблад с сотр., 1953 г.). В нашей стране создана мощная промышленность искусственных алмазов. Организатором этих работ был академик Л. Ф. Верещагин.

Диаграмма состояния углерода представлена на рис. 3.19. Из этой диаграммы следует, что графит переходит в модификацию алмаза при высоком давлении, причем необходимое давление увеличивается при повышении температуры. Однако при относительно низкой температуре процесс превращения графита в алмаз идет с ничтожно малой скоростью. Обычно синтез алмаза ведут при ≈1800° С и ≈6 ГПа с применением растворителей (расплавленные FeS, Ta, Ni и др.), процесс длится несколько минут. Получаются небольшие (обычно до 0,5 мм) темные кристаллы алмазов, содержащие примеси (катализатор). Искусственные ювелирные алмазы получены, но пока они дороже природных.

Путем каталитического окисления ацетилена в 1963 г. (В. В. Коршак, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин) получена новая модификация углерода, состоящая из ацетиленовых фрагментов (полиин); ее назвали $\alpha$-карбином (позднее это вещество было обнаружено в природе):

$$\ldots -C{\equiv}C-C{\equiv}C- \ldots$$

Это цепи ($sp$-гибридизация), между которыми осуществляется слабое взаимодействие. Таким образом, если алмаз является трехмерным полимером, состоящим из атомов углерода, а графит можно рассматривать как двухмерную модификацию, то карбин можно считать линейным полимером углерода, представляющим собою его одномерную модификацию.

$\alpha$-Карбин – черный мелкокристаллический порошок, полупроводник: под действием света его электропроводность сильно возрастает. Карбин – наиболее стабильная форма углерода:

$$C\ (\text{карбин}) = C\ (\text{графит})\quad \Delta G^\circ_T = -39{,}9 - 0{,}00532T\ (\text{кДж/моль})$$

Теплота сгорания карбина (–360 кДж/моль) меньше, чем у графита (–393 кДж/моль), здесь сказывается эффект сопряжения $\pi$-связей. Расстояние между цепями у карбина меньше (295 пм), чем между слоями графита.



Получен также другой линейный полимер углерода (поликумулен, или $\beta$-карбин):

$$\ldots =C=C=C=C= \ldots$$

Его отличие от $\alpha$-карбина доказано как физическими методами (в частности, спектральными), так и химическими (при озонировании $\alpha$-карбин превращается в щавелевую кислоту, $\beta$-карбин – в угольную кислоту).

4. Соединения. Водородные соединения углерода – углеводороды – изучаются в курсе органической химии. Поэтому кратко отметим лишь некоторые свойства простейшего из них метана $CH_4$.

Метан образуется при взаимодействии углерода с водородом:

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

При низких температурах реакция идет медленно, а при высоких ее равновесие смещено влево. В лабораторных условиях $CH_4$ получают нагреванием безводного ацетата натрия со щелочью:

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Основным промышленным источником метана является природный газ, содержащий ≈94% $CH_4$.

Метан – горючий газ без цвета, вкуса и запаха, т. кип. –162° С, т. пл. –183° С, малорастворим в воде и химически не реагирует с ней при комнатной температуре.

При температуре около 0° С и более низкой $CH_4$ образует гидрат со льдом $CH_4 \cdot 5{,}75\ H_2O\ [(CH_4)_8(H_2O)_{46}]$, являющийся клатратом. Выше было сказано о больших природных запасах этого соединения. Возможность образования данного соединения следует учитывать при эксплуатации газопроводов – если газ содержит влагу, то при низкой температуре происходит закупорка газопровода гидратом.

В технологии неорганических веществ большое значение имеет конверсия метана, лежащая в основе промышленного способа получения водорода (см. разд. 7.7.1).

Известно несколько кислородных соединений углерода – CO, $CO_2$, $C_3O_2$, $C_5O_2$, $C_6O_9$ и циклические соединения (эфиры) $C_{12}O_{12}$ и $(C_4O_3)_n$. Наиболее распространенными из указанных оксидов являются CO и $CO_2$, относящиеся к неорганическим соединениям.

Монооксид углерода CO – бесцветный, малорастворимый в воде газ, без запаха. Очень ядовит («угарный газ»), гемоглобин крови, связанный с CO, утрачивает способность соединяться с кислородом и быть его переносчиком. Предельно допустимая концентрация CO в воздухе 0,02 мг/л. На воздухе CO горит, образуя $CO_2$.

Некоторое количество CO содержится в автомобильных выхлопных газах, что сильно загрязняет атмосферу в больших городах. Актуальной проблемой является создание «чистого автомобиля». В настоящее время преобладают два направления решения данной задачи – создание электрического автомобиля с химическими источниками тока и оборудование обычных автомобилей каталитическими приставками, «дожигающими» CO и другие вредные примеси в выхлопных газах. Такие приставки разработаны и используются, хотя дороги, так как в состав контактной массы входят платиновые металлы.

При рассмотрении электронного строения молекулы CO (см. разд. 2.5) отмечалось, что она изоэлектронна с молекулой $N_2$. Это иллюстрирует также рис. 3.20, показывающий, что энтропии обоих веществ в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях при одной и той же температуре почти не отличаются. Изоэлектронными молекуле CO являются также существующие в вакууме частицы BF, $NO^+$, $BeF^-$, $CN^-$ и $BO^-$.

В лабораторных условиях CO получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими веществами ($H_2SO_4$ или $P_2O_5$):

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

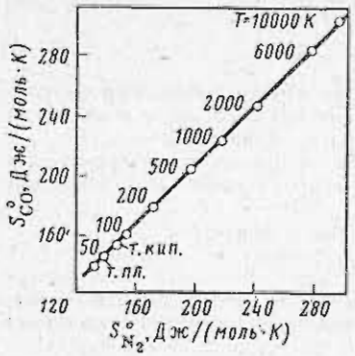



Рис. 3.20. Взаимосвязь между энтропиями $N_2$ и CO при одинаковых температурах

Однако нельзя считать оксид CO ангидридом муравьиной кислоты. Химическая связь в этих соединениях различная – в молекуле CO углерод трехвалентен, в HCOOH – четырехвалентен. Растворимость CO в воде и растворах щелочей незначительна и химическое взаимодействие с $H_2O$ не происходит, так как для процесса $\Delta G^\circ > 0$:

$$CO(г) + H_2O(ж) = HCOOH(ж);\ \Delta G^\circ = +17\ кДж$$

Таким образом, CO – несолеобразующий оксид.

Монооксид углерода образуется при горении угля при недостатке кислорода или при очень высоких температурах, когда $CO_2$ неустойчив. В промышленности CO получают, пропуская воздух через слой раскаленного угля, при этом происходят реакции:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2\ (1);\quad C + CO_2 \rightleftarrows 2CO\ (2)$$

В этом промышленном процессе получается смесь CO с азотом воздуха, называемая генераторным газом. Если пропускать через нагретый уголь водяной пар, то образуется смесь CO с $H_2$ – водяной газ:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Эта реакция эндотермична, поэтому уголь охлаждается. Для поддержания его в раскаленном состоянии можно чередовать процессы получения водяного и генераторного газов.

При высоких температурах (1000° С) равновесие реакции (2) получения CO смещено вправо, при низких – влево (для данной реакции $\Delta H^\circ = 172$ кДж, $\Delta S^\circ = 176$ Дж/К). При комнатной температуре скорость реакции разложения CO на углерод и $CO_2$ ничтожно мала. Заметное разложение наступает при 500–700° С, с чем приходится считаться на практике. Если газ, содержащий CO, идет в нагретый трубопровод, то может произойти его «заграфичивание».

CO – сильный восстановитель. Однако ввиду прочной связи в данной молекуле окислительно-восстановительные процессы с участием CO протекают быстро, как правило, только при высокой температуре. Реакция восстановления оксидов металлов с помощью CO имеет широкое применение в металлургии.

Другое характерное свойство монооксида углерода – склонность к реакциям присоединения, что обусловлено валентной ненасыщенностью углерода в данном соединении. Так, CO реагирует с хлором с образованием оксидхлорида углерода (техническое название фосген):

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{t} COCl_2$$

Реакция ускоряется при действии света и катализаторов. Фосген – бесцветный газ, т. кип. 8° С, т. пл. – 118° С. Очень ядовит. Медленно гидролизуется:

$$COCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HCl + H_2CO_3$$

Таким образом, фосген – хлорангидрид угольной кислоты.

При нагревании CO реагирует с серой с образованием оксида-сульфида углерода

$$CO + S \longrightarrow COS$$

Сульфооксид углерода – бесцветный газ.



При нагревании под давлением с водородом CO образует метанол:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

Равновесие данной реакции сдвигается при повышении давления вправо в соответствии с принципом Ле Шателье. Синтез метанола из CO и $H_2$ – одно из важнейших химических производств.

В отличие от большинства других соединений углерода в молекуле CO имеется неподеленная электронная пара у атома углерода. Поэтому известны комплексы, в которых CO является лигандом. Хлориды $OsCl_2$ и $PtCl_2$ легко присоединяют CO, образуя $OsCl_2 \cdot CO$ и $PtCl_2 \cdot CO$. Для поглощения CO используют концентрированный водный раствор, содержащий CuCl и HCl; в растворе образуется $CuCl \cdot CO$.

Особенно многочисленны продукты присоединения CO к атомам металлов – карбонилы. Их известно около 1000 (включая карбонилы, содержащие, кроме CO, другие лиганды). Химическая связь в карбонилах обсуждается в разд. 2.7, а их свойства рассматриваются в главах, посвященных соответствующим металлам. Для большинства карбонилов так же, как и для многих других комплексных соединений, выполняется *правило Сиджвика*: стехиометрия карбонилов такова, что неподеленные пары лигандов CO достраивают электронную оболочку центрального атома металла до оболочки атома ближайшего благородного газа. Все карбонилы сильно ядовиты.

Диоксид углерода $CO_2$ в отличие от ранее рассмотренных оксидов элементов второго периода системы элементов $Li_2O$, BeO, $B_2O_3$ является газом. Такое различие обусловлено ковалентным характером связей в молекуле $CO_2$ и невозможностью донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами $CO_2$. Химическая связь и строение $CO_2$ описаны в разд. 2.5. В молекуле $CO_2$ расстояние C–O (116 пм) немного меньше, чем в формальдегиде $H_2CO$ (122 пм). Меньшая длина связи, по-видимому, обусловлена наличием некоторой доли тройной связи в $CO_2$, т. е. возможен резонанс структур

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}-C\equiv O: \qquad :O\equiv C-\ddot{O}:$$

Твердый диоксид углерода испаряется при −78° С, не плавясь, так как его тройная точка лежит при $p > 101$ кПа (511 кПа, см. рис. 3.21). Диоксид углерода тяжелее воздуха.

Вдыхание воздуха, содержащего 10% $CO_2$, вызывает паралич органов дыхания.

В промышленности $CO_2$ получают обжигом известняка:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Лабораторный способ основан на реакции

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Диоксид углерода растворим в воде (0,9 об. ч. $CO_2$ на 1 об. ч. $H_2O$ при 20° С), в растворе происходит реакция

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Равновесие смещено влево, поэтому большая часть растворенного диоксида углерода находится в виде $CO_2$, а не $H_2CO_3$.

Угольная кислота $H_2CO_3$ – слабая кислота, $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$. Это кажущиеся константы диссоциации, они отнесены к общему количеству растворенного $CO_2$, а не к истинной концентрации $H_2CO_3$. Но так как молекул $H_2CO_3$ в растворе мало, то истинные константы диссоциации гораздо больше указанных ($K_1 \approx 10^{-4}$). Равновесие между CO и $H_2CO_3$ устанавливается не мгновенно. Молекулы $H_2CO_3$ существуют только в растворе.

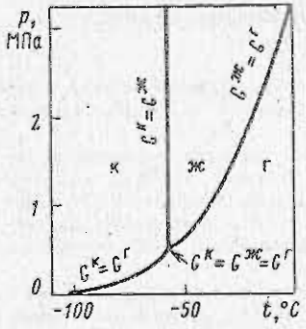



Рис. 3.21. Диаграмма состояния диоксида углерода.

Над линиями равновесий (жидкость – газ и др.) указаны равенства энергий Гиббса соответствующих фаз

Ион $CO_3^{2-}$ имеет плоское треугольное строение ($sp^2$-гибридизация и делокализованная $\pi$-связь), $d$(C–O) = 129 пм.

Соли угольной кислоты – карбонаты. Большинство карбонатов обычно малорастворимо в воде. Хорошо растворяются в воде карбонаты Na, K, Rb, Cs, $Tl^+$ и карбонат аммония. При нагревании карбонаты разлагаются, образуя оксид металла и $CO_2$. Чем сильнее выражены металлические свойства элемента, тем более устойчив карбонат. Так, $Na_2CO_3$ плавится без разложения, $CaCO_3$ разлагается при ≈900° С, а $Ag_2CO_3$ при 218° С.

Для щелочных металлов известны кислые карбонаты (гидрокарбонаты) $MHCO_3$. При слабом нагревании они легко разлагаются:

$$2MHCO_3 \longrightarrow M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Стабильность гидрокарбонатов растет при переходе от $NaHCO_3$ к $CsHCO_3$. Ионы $HCO_3^-$ обычно объединяются водородными связями с образованием цепочечных структур.

Не растворимые в воде карбонаты получают по обменной реакции солей с $Na_2CO_3$ или с другими растворимыми карбонатами. При действии растворимых карбонатов гидролизующиеся соли ($Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Co^{2+}$ и др.) образуют основные карбонаты, а сильно гидролизующиеся ($Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Ti^{4+}$, $Zr^{4+}$ и др.) дают гидроксиды.

Известны соли неустойчивых пероксоугольной $H_2CO_2(O_2)$, или $H_2CO_4$, и пероксодиугольной $H_2C_2O_4(O_2)$, или $H_2C_2O_6$ кислот, содержащие пероксидную группу –O–O–. Средние и кислые соли $M_2CO_4$ или $MHCO_4$ получают при взаимодействии карбонатов в концентрированных растворах с $H_2O_2$, соли $M_2C_2O_6$ – при окислении на аноде карбонатов в охлажденных концентрированных растворах.

При взаимодействии $CO_2$ с аммиаком образуется карбамат аммония:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow OC(NH_2)ONH_4$$

Это соль карбаминовой (амидоугольной) кислоты, которую можно рассматривать как амидопроизводное угольной кислоты (одна группа OH заменена на $NH_2$).

При нагревании под давлением (130° С, 10 МПа) карбамат аммония переходит в карбамид (мочевину) – диамид угольной кислоты:

$$OC(NH_2)ONH_4 \longrightarrow OC(NH_2)_2 + H_2O$$

Известно имид-диамидпроизводное угольной кислоты – гуанидин $HN{=}C(NH_2)_2$.

Указанные азотсодержащие соединения с одинаковым правом могут быть отнесены как к органическим, так и неорганическим соединениям.

При нагревании (750–1000° С) углерод реагирует с серой:

$$C + 2S \rightleftarrows CS_2$$

Быстрым охлаждением газовой фазы («закалка равновесия») получают сероуглерод $CS_2$. Его синтезируют также из метана (природный газ) и паров серы при 500–700° С с применением силикагеля в качестве катализатора:

$$CH_4 + 4S \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$$



Образующийся при этом сероводород утилизируют, окисляя до элементной серы.

Сероуглерод $CS_2$ – жидкость, т. кип. 46° С, т. пл. –112° С, обладает высоким показателем преломления. Чистый сероуглерод имеет слабый приятный запах, но при контакте с воздухом быстро приобретает отвратительный запах продуктов его окисления. Хорошо растворяет вещества с молекулярной кристаллической решеткой. Сероуглерод очень легко воспламеняется (температура вспышки ниже 100° С). Сильно ядовит. В отличие от $CO_2$ при 25° С сероуглерод термодинамически неустойчив ($\Delta G^\circ_{f\,298} = 64$ кДж/моль).

Сероуглерод используют для получения $CCl_4$:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

$$2S_2Cl_2 + CS_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

С сульфидами металлов $CS_2$ образует соли тиоугольной кислоты – тиокарбонаты:

$$Na_2S + CS_2 \longrightarrow Na_2CS_3$$

Тиокарбонаты – желтые кристаллические вещества. При действии на них кислот выделяется свободная тиоугольная кислота:

$$K_2CS_3 + 2HCl \longrightarrow 2KCl + H_2CS_3$$

Она более стабильна, чем $H_2CO_3$, и при низкой температуре выделяется из раствора в виде желтой маслянистой жидкости, легко разлагающейся на $H_2S$ и $CS_2$.

Углерод образует много соединений с галогенами, простейшие из них имеют состав $CF_4$. Только фторид $CF_4$ получается при непосредственном взаимодействии углерода и фтора, с другими галогенами углерод не реагирует. Об этом свидетельствуют значения $\Delta G^\circ_{f\,298}$ галогенидов углерода (кДж/моль):

| $CF_4$ (г) | $CCl_4$ (г) | $CBr_4$ (г) | $CI_4$ (г) |
|---|---|---|---|
| –888 | –61 | 69 | 261 |

Реакция углерода с хлором

$$C\ (\text{графит}) + 2Cl_2(г) \rightleftarrows CCl_4\ (г)$$

термодинамически возможна при низких температурах, однако скорость ее мала. $CCl_4$ практически не удается обнаружить. При высоких температурах равновесие сдвинуто влево, поскольку для данной реакции $\Delta S < 0$ (уменьшается число молей газообразных веществ).

Практическое применение имеют $CF_4$ и $CCl_4$, другие галогениды углерода $CF_4$ используются редко. Тетрафторид углерода $CF_4$ – газ, т. кип. –128° С, т. пл. –184 °С. Это очень инертное вещество. Его, как и другие фторсодержащие соединения углерода, в частности $CF_2Cl_2$, применяют в качестве фреонов – рабочих веществ холодильных машин. Фреоны должны иметь значительную теплоту испарения при низкой температуре кипения, не вызывать коррозию металлов, быть малотоксичными. Этими свойствами обладают $CF_4$ и $CF_2Cl_2$.

Тетрахлорид углерода $CCl_4$ – негорючая жидкость, т. кип. 77° С, т. пл. –23° С. Как и другие $CF_4$, при комнатной температуре $CCl_4$ не взаимодействует с водой.

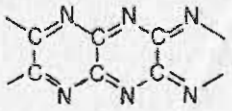
Если для образования $CS_2$ требуется нагревание примерно до 800°С, то для получения соединения углерода с азотом $C_2N_2$ – дициана (циана) необходима еще более высокая температура (электрическая дуга). Дициан удобнее получать по реакциям

$$2AgCN \xrightarrow{350\ ^\circ C} 2Ag + C_2N_2$$

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow 2CuCN\downarrow + C_2N_2\uparrow + 2K_2SO_4$$

Дициан $C_2N_2$ – бесцветный газ, т. пл. −28° С, т. кип. −21° С. Ядовит. Хотя для него $\Delta G_f^\circ = 297$ кДж/моль, он не распадается (сказывается большая энергия активации процесса разложения). Так как для дициана $\Delta G_f^\circ > 0$, а для $CO_2$ $\Delta G_f^\circ < 0$, дициан легко воспламеняется (его смесь с кислородом при горении дает температуру ≈4800° С).

Молекула дициана имеет линейное строение :N≡C–C≡N:, $d$(C–C) = 137 пм, $d$(C–N) = 113 пм. При нагревании до 500° С дициан полимеризуется, образуя темно-коричневую нерастворимую массу – парацианн, имеющий строение



При нагревании без доступа воздуха до 860° С парацианн снова превращается в дициан.

Дициан очень реакционноспособен. Многие реакции дициана по стехиометрическим соотношениям и составам образующихся веществ аналогичны реакциям галогенов (см. разд. 7.7):

$$H_2 + C_2N_2 \longrightarrow 2HCN$$

$$C_2N_2 + 2KOH \longrightarrow \underset{\text{цианид калия}}{KCN} + \underset{\text{цианат калия}}{KCNO} + H_2O$$

$$C_2N_2 + Cl_2 \longrightarrow 2CNCl \text{ (хлорциан)}$$

Циановодород HCN (техническое название синильная кислота) – летучая жидкость, т. кип. 26° С, т. пл. −13° С, с запахом миндаля. Это один из сильнейших ядов. В водном растворе HCN является слабой кислотой, $K = 2{,}1 \cdot 10^{-9}$. Молекула HCN сильно полярна ($\mu = 0{,}96 \cdot 10^{-29}$ Кл · м).

Жидкий безводный HCN – сильно ионизирующий растворитель, растворенные в нем электролиты хорошо диссоциируют на ионы. Его относительная диэлектрическая проницаемость при 25° С равна 107 (выше, чем у воды). Это обусловлено линейной ассоциацией полярных молекул HCN за счет образования водородных связей.

Циановодород состоит из молекул двух видов, находящихся в таутомерном равновесии (превращение циановодорода в изоциановодород), которое при комнатной температуре смещено влево

$$H{-}C{\equiv}N: \rightleftarrows H{-}N{\equiv\!=}C:$$

Большая стабильность первой структуры обусловлена меньшими значениями эффективных зарядов атомов:

$$\overset{0,04}{H}\!-\!\overset{0,17}{C}\equiv\overset{-0,21}{N}: \qquad \overset{0,04}{H}\!-\!\overset{0,75}{N}\equiv\overset{-0,79}{C}:$$

Для циановодорода $\Delta H_f^\circ = 95$ кДж/моль, а для изоциановодорода HNC $\Delta H_f^\circ = 157$ кДж/моль.

В промышленности HCN получают по каталитическим реакциям

$$CO + NH_3 \xrightarrow{CeO_2,\ 600^\circ C} HCN + H_2O$$

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow{800^\circ C,\ p} 2HCN + 6H_2O$$

Соли HCN – цианиды – подвержены сильному гидролизу. Ион $CN^-$ (изоэлектронный молекуле CO) входит как лиганд в большое число комплексов



$d$-элементов. Комплексные цианиды в растворах очень стабильны. В этих соединениях имеется дативная связь, аналогичная связи в карбонилах (см. разд. 2.7), причем в отличие от карбонилов в комплексных цианидах связь упрочняется в результате электростатического взаимодействия ионов металла и $CN^-$.

Цианид натрия получают по реакциям

$$NaNH_2 + C \xrightarrow{t} NaCN + H_2$$

$$C + 2NH_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NaCN + 3H_2O$$

Известны таутомерные циановая и изоциановая кислоты

$$H{-}O{-}C{\equiv}N \rightleftarrows H{-}N{=}C{=}O$$

Это равновесие при комнатной температуре смещено вправо. Изомером данных кислот является гремучая кислота H–C≡N ⟶ O (ее ртутная соль – гремучая ртуть – используется в качестве детонатора).

При действии серы на цианиды щелочных металлов образуются тиоцианаты – соли тиоциановой кислоты HNCS:

$$KCN + S \xrightarrow{t} KNCS$$

Ранее применявшееся название этой кислоты и соответственно ее солей – роданистая и роданиды.

Тиоцианат аммония синтезируют, нагревая в автоклаве водный раствор $NH_3$ с $CS_2$ в присутствии $Ca(OH)_2$:

$$2NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow NH_4NCS + CaS + 2H_2O$$

В кристаллических тиоцианатах NaNCS, $Ba(NCS)_2 \cdot 2H_2O$ и других ион металла находится около атома азота, в AgNCS, $Hg(NCS)_2$ и др. – около атома серы.

Безводный тиоцианат водорода получают при нагревании тиоцианата свинца (или ртути) в токе $H_2$:

$$Pb(NCS)_2 + H_2S \longrightarrow PbS + 2HNCS$$

Тиоцианат водорода – бесцветная маслянистая легко летучая жидкость с резким запахом, легко разлагается. Хорошо растворяется в воде, в водном растворе HNCS – сильная кислота ($K = 0{,}14$), поэтому тиоцианаты щелочных металлов не подвергаются гидролизу. В отличие от цианидов тиоцианаты не ядовиты.

Большое практическое значение имеют карбиды – соединения углерода с элементами, обладающими меньшей, чем он, электроотрицательностью. Обычно их получают при сильном нагревании соответствующих элементных веществ или их оксидов с углеродом. Иногда необходимы и другие методы синтеза, в частности, взаимодействие металлов с углеводородами. При пропускании ацетилена через растворы солей некоторых металлов ($Cu^+$, $Ag^+$, $Au^+$, $Hg^{+2}$) образуются ацетилениды. Часто один элемент дает несколько карбидов.

Карбиды делят на три группы: солеподобные, карбиды внедрения и ковалентные карбиды.

К солеподобным карбидам относятся соединения активных и некоторых других металлов ($Be_2C$, $Mg_2C_3$, $CaC_2$, $Al_4C_3$, $LaC_2$, $Mn_3C$ и др.). В этих соединениях связь промежуточная между ионной и ковалентной. При их взаимодействии с $H_2O$ получаются гидроксиды и соответствующие углеводороды (иногда в смеси с $H_2$):

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$2LaC_2 + 6H_2O \longrightarrow 2La(OH)_3 + C_2H_2 + C_2H_4$$

$$Mn_3C + 6H_2O \longrightarrow 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

Разновидность карбидов – ацетилениды $Cu_2C_2$, $Ag_2C_2$, $Au_2C_2$ и $HgC_2$ легко разлагаются (со взрывом). При действии воды на карбид урана $U_2C_3$ выделяется смесь различных углеводородов (газообразных и жидких).

В карбидах внедрения (металлоподобные карбиды) атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных кристаллических решетках металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo и др.). Такие соединения отличаются очень большой твердостью и высокими температурами плавления, так, т. пл. NbC, TaC и HfC равны соответственно 3390, 3445 и 3190° С. Это наиболее тугоплавкие из известных веществ. Они обладают также большой химической стойкостью, не реагируют с водой и кислотами, даже с царской водкой, растворяются только в смеси HF с $HNO_3$. Карбиды *d*-элементов часто имеют переменный состав. Так, состав карбидов титана и ванадия выражают формулы $TiC_{0,6-1,0}$ и $VC_{0,58-1,0}$.

Ковалентными карбидами являются SiC и $B_4C$. Химическая связь в них приближается к чисто ковалентной, так как и B и Si, являясь соседями углерода в периодической системе элементов, близки к нему по размеру атомов и электроотрицательности.

**5. Применение.** Каменный уголь, нефть, природный газ используют как топливо. Кроме того, на продуктах их переработки в значительной мере базируется технология органических и неорганических веществ. Миллионы тонн кокса ежегодно требует металлургия. Углерод входит в состав многих металлических сплавов, важнейшим из которых является сталь.

Большое применение имеют углеграфитовые материалы. Графитовые электроды применяют в больших количествах в электрометаллургии и электрохимических производствах. Графит используют также для изготовления плавильных тиглей, в металлургии, для облицовки электролитических ванн для получения алюминия, в ядерных реакторах (замедлитель нейтронов), в электротехнике (электрощетки в моторах и др.). Графитовое волокно, соединенное полимером, образует композиционный материал малой плотности ($\rho \approx 2$ г/см$^3$), по прочности значительно превосходящий сталь. Из этих материалов изготавливают детали самолетов и ракет.

Активный уголь в больших количествах используют в качестве адсорбента. Сажа служит наполнителем в резиновых изделиях.

Технические алмазы необходимы при бурении горных пород и обработке твердых материалов. Для изготовления алмазного инструмента обычно применяют искусственные алмазы.

Радиоактивный изотоп $^{14}C$ используют в качестве «археологических часов». В атмосфере под действием нейтронов космических лучей происходит ядерная реакция

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

В результате находящийся в атмосфере $CO_2$ всегда имеет небольшую примесь $\beta$-радиоактивного изотопа $^{14}C$. Вместе с поглощенным $CO_2$ этот изотоп переходит в растения (а из них в организмы животных и человека с пищей). Измеряя радиоактивность $CO_2$, полученного сжиганием исследуемого образца органического происхождения (дерево, древесный уголь, ткань и т. д.), определяют содержание в нем $^{14}C$. Отсюда, зная период полураспада $^{14}C$ ($5{,}71 \cdot 10^3$ лет) и его содержание в атмосферном $CO_2$, вычисляют возраст находки.

---

* Композиционными материалами (сокращенно «композиты») называют материалы, полученные соединением мелких частиц разнородных веществ. Разработана технология сращивания в единый монолит частиц (и нитевидных кристаллов) таких веществ, как, например, $Al_2O_3$ и металл или несколько металлов, не сплавляющихся друг с другом. Композиционные материалы обладают комплексом ценных свойств, которых не имеют индивидуальные вещества.



Об использовании карбонатов ($Na_2CO_3$, $CaCO_3$) указывалось при рассмотрении элементов подгрупп IA и IIA. Твердый диоксид $CO_2$ («сухой лед») применяют для охлаждения пищевых продуктов. Удобство этого хладоагента обусловлено тем, что он испаряется, не плавясь, и не ядовит. В лабораторной практике для охлаждения часто используют эвтектическую смесь твердого $CO_2$ с ацетоном, которая имеет температуру −78° С. Диоксид углерода $CO_2$ применяют для тушения огня, $CO_2$ – ингибитор горения; пламя гаснет при содержании в воздухе только 3% $CO_2$.

Мочевина $CO(NH_2)_2$ является лучшим азотным удобрением, она содержит до 45,5% азота, прекрасно усваивается растениями, ее применение, в отличие от других азотных удобрений, не приводит к понижению pH почвы, ухудшающему развитие растений.

Сероуглерод $CS_2$ и тетрахлорид углерода $CCl_4$ – растворители многих веществ, их используют также для получения ряда органических соединений; $CS_2$ расходуется в больших количествах в производстве искусственного волокна (вискозы).

Цианиды применяют для извлечения золота из руд (метод П. Р. Багратиона), вводят в составы, предназначенные для гальванических покрытий металлами, используют во многих органических синтезах.

Термическим разложением карбонилов получают порошкообразные металлы высокой чистоты. Карбонилы широко используют в различных синтезах (металлоорганических соединений, комплексов и др.). Это удобный реагент в препаративной химии, так как, являясь неполярными (или малополярными), карбонилы легко растворяются в различных неводных растворителях, выбором которых можно влиять на ход реакции.

Карбид кальция $CaC_2$ – сырье для получения ацетилена (ацетилен получают также переработкой природного газа).

Из карбида кремния SiC (техническое название карборунд) изготовляют нагревательные элементы для высокотемпературных электропечей («силитовые» стержни), SiC применяют также как абразивный материал. В металлургии и других промышленных отраслях широко используют различные карборундовые материалы, получаемые из порошка или нитевидных кристаллов SiC. Из карбидов NbC, TaC, HfC и других методом спекания порошка под давлением изготовляют высокоогнеупорные изделия. Карбиды WC и MoC являются твердой составляющей металлорежущего инструмента.

## 7.4.2. Кремний

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для кремния характерна степень окисления +4. Важнейшие соединения кремния: диоксид кремния $SiO_2$, силикат натрия $Na_2SiO_3$ и другие соли кремниевых кислот, которые обычно не используются как индивидуальные вещества, а входят в состав различных силикатных материалов – стекла, керамики, фарфора, цемента, кирпича, ситаллов и других; тетрахлорид кремния $SiCl_4$, карбид кремния SiC.

**2. Природные ресурсы.** Содержание кремния в земной коре составляет 27,6%. Это второй по распространенности (после кислорода) элемент. В свободном состоянии не встречается. Входит в состав очень многих силикатных и алюмосиликатных минералов, из которых в основном состоит земная кора.

Широко распространен минерал кварц $SiO_2$ обычно в виде песка. Встречаются кристаллы кварца – горный хрусталь (находят отдельные кристаллы, весящие десятки тонн). Своеобразной природной формой $SiO_2$ является кизельгур (инфузорная земля), образовавшийся из остатков панцирей микроскопических организмов – диатомовых водорослей. Он обладает огромной внутренней поверхностью и исключительной способностью впитывать различные жидкости. Большое количество $SiO_2$ находится в граните, представляющем конгломерат кристаллов кварца, полевого шпата и слюды.

**3. Получение.** В лаборатории кремний получают восстановлением диоксида кремния $SiO_2$ магнием:

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow Si + 2MgO$$

Реакцию инициируют поджиганием реакционной смеси горящей лентой магния. Реакция сильно экзотермична и сопровождается раскаливанием реакционной массы. Образовавшийся оксид MgO удаляют растворением в кислоте HCl.

В промышленности для получения кремния $SiO_2$ восстанавливают углеродом в электрической печи:

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

Часто восстановлению подвергают железную руду, преставляющую собой смесь оксидов железа с $SiO_2$, при этом получают сплав Si с железом – ферросилиций. Этот сплав образуется при более низкой температуре, чем чистый кремний, и во многих процессах вполне его заменяет.

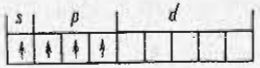
Кремний высокой чистоты (полупроводниковый) готовят восстановлением водородом соединений $SiCl_4$ или $SiHCl_3$, а также разложением силана:

$$SiH_4 \xrightarrow{t} Si + 2H_2$$

Окончательную очистку полупроводникового кремния проводят вытягиванием монокристаллов Si из его расплава.

**4. Свойства.** Обычно формой кремния является «алмазоподобная» модификация – темно-серое, почти черное твердое вещество с металлическим блеском. Это типичный полупроводник. Так называемый аморфный кремний представляет собой кристаллическую форму в высокодисперсном состоянии. Кремний тугоплавок, т. пл. 1415 °С, т. кип. ≈3250 °С, обладает большой твердостью. Химически стоек, при комнатной температуре взаимодействует только с $F_2$, $Cl_2$ и растворенной щелочью. При высоких давлениях получена металлоподобная модификация кремния.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома кремния в основном состоянии $3s^23p^2$, а в возбужденном, валентном, состоянии $3s3p_xp_yp_z$




Таким образом кремний образует с атомами других элементов четыре ковалентные связи. Координационное число кремния в соединениях обычно равно 4 ($sp^3$-гибридизация), но, в отличие от углерода, может быть и 6 ($sp^3d^2$-гибридизация).

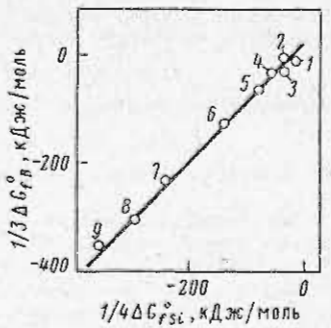
Наличие свободных $d$-орбиталей в атоме Si делает возможным донорно-акцепторное взаимодействие его с атомами, имеющими неподеленные электронные пары с энергией, близкой к энергии электронов в атоме кремния. Донорно-акцепторное взаимодействие значительно упрочняет связь с атомами таких элементов и приводит к образованию пространственных структур – кристаллических решеток, состоящих из атомов, прочно связанных полярными ковалентными связями. Сказанное можно подтвердить сопоставлением теплот образования $\Delta H_f^\circ$ (кДж/моль) водородных и кислородных соединений углерода и кремния (водород в отличие от кислорода не имеет неподеленных электронных пар):

| $CH_4$ (г) | $SiH_4$ (г) | $CO_2$ (г) | $SiO_2$ (к) |
|---|---|---|---|
| –75 | 34 | –393 | –912 |

Если для водородных соединений $\Delta H_f^\circ$ различаются не очень сильно, то при переходе от $CO_2$ к $SiO_2$ наблюдается значительное увеличение $\Delta H_f^\circ$. Поэтому все водородные соединения кремния имеют тенденцию к превращению в кислородные. Этому благоприятствует и то обстоятельство, что в отличие от



Рис. 3.22. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования аналогичных соединений кремния и бора:
*1* – SiC и $B_4C$; *2* – $SiI_4$ и $BI_3$; *3* – $SiS_2$ и $B_2S_3$; *4* – $Si_3N_4$ и BN; *5* – $SiBr_4$(к) и $BBr_3$(ж); *6* – $SiCl_4$(ж) и $BCl_3$(ж); *7* – $SiO_2$ и $B_2O_3$; *8* – $H_4SiO_4$ и $H_3BO_3$; *9* – $SiF_4$ и $BF_3$(г)




углерода кремний может иметь к. ч. >4. Следовательно, при столкновении молекул кремневодородов с молекулами кислорода и других веществ легко образуются активные комплексы, обеспечивающие быстрое течение реакций. По-видимому, по этой причине кремневодороды, в отличие от углеводородов, самовоспламеняются на воздухе, а галогениды $SiГ_4$, в отличие от $CГ_4$, быстро гидролизуются.

Наиболее наглядное свидетельство возможности донорно-акцепторного взаимодействия в соединениях кремния дают структура и свойства трисилиламина $N(SiH_3)_3$. По аналогии с аммиаком $NH_3$ и триметиламином $N(CH_3)_3$ можно было бы предположить, что молекула $N(SiH_3)_3$ имеет пирамидальное строение и является основанием Льюиса. Однако в действительности наблюдается иное: три связи N–Si лежат в одной плоскости под углом 120° друг к другу и $N(SiH_3)_3$ не взаимодействует с кислотами Льюиса ($BF_3$ и др.). Это объясняется образованием делокализованных донорно-акцепторных $\pi$-связей за счет неподеленной пары атома N и свободных $d$-орбиталей атома Si. Поэтому трисилиламин не проявляет тех свойств, которые характерны для $NH_3$ и его производных и обусловлены наличием у атома азота неподеленной пары электронов.

Кремний по многим свойствам похож на бор (диагональное сходство в периодической системе элементов). Оба элемента в виде простых веществ – неметаллы, имеют высокие температуры плавления, образуют кислотные оксиды, ковалентные гидриды, полимерные оксоанионы. Наиболее отчетливо диагональное сходство кремния с бором видно из зависимости, представленной на рис. 3.22, свидетельствующей о близости значений $\Delta G_f^\circ$ (в расчете на 1 моль эквивалент) аналогичных соединений этих элементов (прямая на этом рисунке отвечает одинаковому химическому сродству соединений-аналогов).

**5. Соединения.** Кремний не реагирует с водородом. Аналогично бороводородам кремневодороды (силаны) получают косвенными методами. При действии на силициды (соединения кремния с металлами) растворенных кислот образуется смесь силанов $Si_nH_{2n+2}$ (где $n = 1 \div 6$), в которой преобладает моносилан (≈ 40%):

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 \rightarrow SiH_4 + 2MgSO_4$$

Этот метод дает небольшой выход силанов (≈ 25%) из-за их последующего взаимодействия с водой. С высоким выходом идет аналогичная реакция в среде жидкого аммиака:

$$Mg_2Si + 4NH_4Br \rightarrow SiH_4 + 2MgBr_2 + 4NH_3$$

Моносилан получают также действием гидридоалюмината лития на хлорид кремния:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \xrightarrow{\text{в эфире}} LiCl + AlCl_3 + SiH_4.$$

Силаны – легколетучие вещества. Ядовиты. На воздухе они самовоспламеняются. Так как связи Si – Si ($E_{св}$ = 226 кДж) и Si – H ($E_{св}$ = 323 кДж) менее прочны, чем связи C – C ($E_{св}$ = 356 кДж) и C – H ($E_{св}$ = 416 кДж), то силаны менее многочисленны, чем углеводороды. Силаны весьма реакционно-

способны и являются сильными восстановителями. В отличие от углеводородов они реагируют с водой при комнатной температуре:

$$SiH_4 + (x+2)H_2O \rightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + 4H_2$$

Взаимодействие происходит быстрее в щелочной среде:

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2$$

С галогенами силаны реагируют бурно (со взрывом), образуя галогениды $SiF_4$.

При сильном нагревании кремний энергично взаимодействует с кислородом, образуя диоксид кремния $SiO_2$. Образующийся при высоких температурах монооксид кремния SiO (коричневое твердое вещество) при комнатной температуре термодинамически неустойчив. Он может быть получен в метастабильном состоянии «закалкой равновесия»:

$$Si + SiO_2 \rightleftarrows 2SiO$$

Диоксид кремния $SiO_2$ существует в виде нескольких модификаций, их взаимные превращения при 101 кПА происходят по схеме

$$\beta\text{-Кварц} \underset{573\,^\circ C}{\overset{867\,^\circ C}{\rightleftarrows}} \beta\text{-Тридимит} \underset{163\,^\circ C}{\overset{1470\,^\circ C}{\rightleftarrows}} \beta\text{-Кристобалит} \underset{230\,^\circ C}{\overset{1723\,^\circ C}{\rightleftarrows}} \text{Расплав}$$

$\alpha$-Кварц $\alpha$-Тридимит $\alpha$-Кристобалит

Обычной формой $SiO_2$ является $\alpha$-кварц.

При высоком давлении получен ряд других модификаций $SiO_2$. Зависимость, представленная на рис. 3.23, показывает, что уплотнение структуры $SiO_2$ приводит к уменьшению его энтропии.

Кристаллическая решетка $SiO_2$ (и силикатов) состоит из атомов кремния, окруженных четырьмя атомами кислорода – кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]$. Взаимное расположение этих тетраэдров, связанных общими вершинами, может быть различным, что обусловливает существование огромного многообразия структур силикатов.

При охлаждении расплава $SiO_2$ образуется стекловидная форма – плавленый кварц, или кварцевое стекло. Особо чистое кварцевое стекло (содержание примесей $\approx 10^{-6}\%$) вырабатывают из $SiO_2$, полученного гидролизом в газовой фазе этоксисилана:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4C_2H_5OH$$

Диоксид кремния $SiO_2$ практически не растворяется в воде при комнатной температуре. В воде, нагретой под давлением выше 100 °С, кварц заметно растворяется, и этим пользуются для выращивания больших (30 см и более) монокристаллов искусственного кварца. На кварц не действуют никакие кислоты, кроме фтороводородной:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$
$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2[SiF_6]$$

Со щелочами кварц реагирует медленно при комнатной температуре, нагревание ускоряет процесс

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

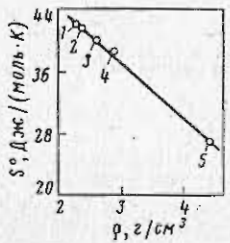
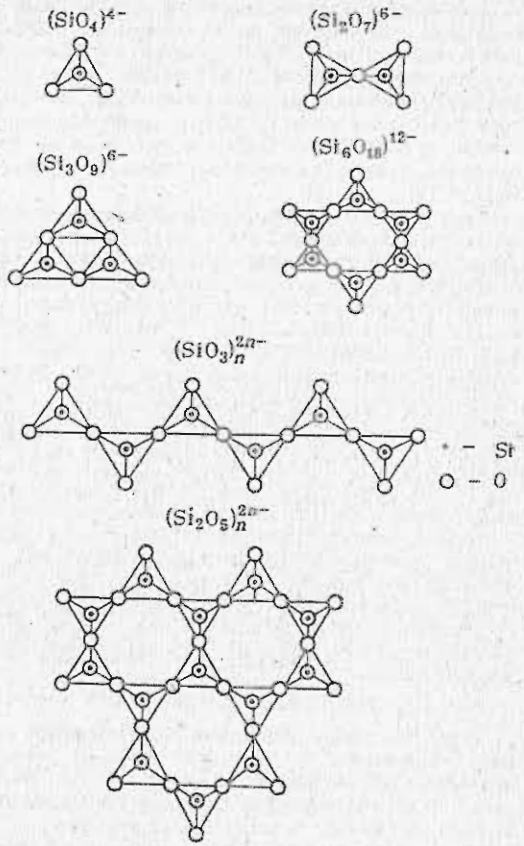



Рис. 3.23. Взаимосвязь между плотностью различных модификаций $SiO_2$ и их энтропией:
*1* – $\alpha$-тридимит; *2* – $\alpha$-кристобалит; *3* – $\alpha$-кварц; *4* – коэсит; *5* – стишовит (две последние формы получают при высоком давлении)



Рис. 3.24. Строение анионов кремниевых кислот




Формула $Na_2SiO_3$ условна, так как образующиеся силикаты натрия имеют различный состав и строение в зависимости от условия реакции.

Будучи нелетучим кислотным оксидом, $SiO_2$ при сильном нагревании вытесняет из солей оксиды с более высоким давлением пара, например:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

При сплавлении $SiO_2$ с оксидами металлов образуются соли различных кремниевых кислот – силикаты.

Как уже отмечалось, решетки силикатов состоят из кремнекислородных тетраэдров. На рис. 3.24 показано строение различных кремнекислородных анионов (тетраэдр в плане представляет треугольник). Простейшим является тетраэдрический анион ортокремниевой кислоты $(SiO_4)^{4-}$. Два соединенных через кислородный мостик тетраэдра образуют анион дикремниевой кислоты $H_6Si_2O_7$.

Известны как циклические, так и цепные силикат-полианионы. К первым относятся ионы $(Si_3O_9)^{6-}$ и $(Si_6O_{18})^{12-}$. Общая формула подобных анионов $(SiO_3)_n^{2n-}$; анион метакремниевой кислоты $H_2SiO_3$ можно рассматривать как простейший ($n = 1$). Запись типа $M^{2+}SiO_3$ условна, так как в структурах метасиликатов находятся либо циклические, либо цепные полианионы, образующие пироксеновые* цепи. Известны также амфиболовые** цепи, состоящие из звеньев $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$, а также полианионы состава $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ в виде плоских сетчатых слоев. Различают ортосиликаты, например оливин $Mg_2SiO_4$, диортосиликаты, в частности, тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$, силикаты, содержащие как циклические, например бенитоит $BaTiSi_3O_9$, берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, так и цепные полианионы, в частности, пироксены, например сподумен $LiAl(SiO_3)_2$,

---

* Пироксены – группа минералов, в основном, метасиликаты железа и магния.

** Амфиболы – группа породообразующих минералов, например, роговые обманки.

и амфиболы, например тремолит $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$, а также силикаты, состоящие из большого числа слоев, где пироксеноподобные цепи сшиты в двухмерные сетки $(Si_2O_5)_n^{2n-}$, между которыми расположены катионы. Легкая расщепляемость асбеста $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ объясняется сравнительно слабой межцепочечной связью в амфиболах. Аналогичной особенностью характеризуются различные виды слюды, принадлежащие к силикатам с плоскими сетчатыми полианионами. Формулы силикатов иногда записывают, представляя эти вещества как соединения оксидов – оливин $2MgO \cdot SiO_2$, тортвейтит $Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и т. д.

Трехмерные структуры образуют так называемые каркасные минералы. К ним относятся алюмосиликаты. Их можно рассматривать как силикаты, в которых атомы Si частично замещены на атомы Al, причем Al, так же как и атом Si окружен четырьмя атомами кислорода. Так, замена в структуре аниона полиметакремниевой кислоты каждого четвертого атома Si на Al отвечает ортоклазу $K(AlO_2)(SiO_2)_3$, т.е. $KAlSi_3O_8$. Цеолиты – алюмосиликаты состава $M_{k/n}^{k+}[(AlO_2)_k(SiO_2)_l] \cdot mH_2O$ ($m$, $k$, $l$, $n$ – целые числа), где M – обычно ион щелочного или щелочноземельного металла. Примером может служить алюмосиликат состава $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$, который обезвоживается при температуре 350 °C. Обезвоженные цеолиты имеют ажурную структуру, содержащую каналы одинакового размера, но разного для различных цеолитов и варьирующего от 100 до 1000 пм и выше. Это широко используемые адсорбенты. В частности, с помощью цеолитов можно «сортировать» молекулы по размеру, поэтому цеолиты иногда называют «молекулярными ситами».

В воде хорошо растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия, получаемый сплавлением соды с $SiO_2$ в виде стекловидной массы, называют растворимым стеклом, а его раствор – «жидким стеклом». От соотношения содержаний $SiO_2/Na_2O$ – модуля растворимого стекла – сильно зависят свойства данного продукта. При добавлении кислоты к раствору силиката натрия образуется студенистый осадок – гель кремниевой кислоты неопределенного состава:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + (x-1)H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + Na_2SO_4$$

Если этот осадок отмыть от образовавшейся соли и высушить при повышенной температуре, то получается диоксид кремния $SiO_2$ в виде прозрачных крупинок, его называют силикагелем. Он обладает высокой пористостью и имеет огромную удельную поверхность. Силикагель – один из широко используемых адсорбентов и носителей катализаторов.

Кремниевые кислоты слабее угольной кислоты, они выпадают в осадок при действии $CO_2$ на растворы силикатов. Соли кремниевых кислот сильно гидролизуются. Это одна из причин разрушения силикатов в природе.

Кремний в обычных условиях не реагирует с водой, но при высоких температурах происходит реакция

$$Si + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2H_2$$

Аналогично при сильном нагревании кремний вытесняет из соединений некоторые металлы.

Кислоты на кремний не действуют, за исключением смеси HF с $HNO_3$:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \longrightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$$

Этот процесс идет благодаря образованию прочного комплексного иона $[SiF_6]^{2-}$. В растворах щелочей кремний растворяется с выделением водорода:

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Кремний легко реагирует с галогенами, образуя галогениды $SiГ_4$. Наибольшее практическое значение имеют $SiF_4$ и $SiCl_4$, их получают по реакциям:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t} SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$
$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{t} SiCl_4 + 2CO$$



Фторид $SiF_4$ – газ, хлорид $SiCl_4$ – жидкость. Молекулы $SiГ_4$ имеют тетраэдрическое строение ($sp^3$-гибридизация). В отличие от кислородных соединений кремния галогениды не образуют полимеры, связанные донорно-акцепторной связью. Это, по-видимому, обусловлено значительным различием энергий валентных орбиталей атомов Si и галогенов, что препятствует образованию прочной донорно-акцепторной связи Si ← Г, а также пространственными затруднениями. Известны соединения $Si_nГ_{2n+2}$, содержащие цепи из атомов кремния (для фтора, брома и иода максимальное известное значение $n = 2$, для хлора – 6).

Галогениды кремния являются кислотами Льюиса и образуют аддукты с донорами электронных пар.

Галогениды $SiГ_4$ быстро гидролизуются; для $SiF_4$ гидролиз сопровождается комплексообразованием:

$$SiCl_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + HCl$$
$$SiF_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + HF;\ 2HF + SiF_4 \longrightarrow H_2[SiF_6]$$

В свободном состоянии фторокремниевая кислота $H_2[SiF_6]$ в значительной степени распадается на HF и $SiF_4$, в водном растворе устойчива; $H_2[SiF_6]$ – сильная кислота. В отличие от HF она не действует на кварц и стекло. Известны многие ее соли – фторосиликаты. Анион $[SiF_6]^{2-}$ имеет октаэдрическое строение ($sp^3d^2$-гибридизация). Большинство фторосиликатов хорошо растворимо в воде, малорастворимы фторосиликаты натрия, калия, рубидия, цезия и бария.

При нагревании кремния с серой получается сульфид $SiS_2$. Это твердое вещество, структура его образована цепями из тетраэдров $SiS_4$, связанных общими ребрами, $SiS_2$ гидролизуется при комнатной температуре.

Нитрид $Si_3N_4$ образуется при высокой температуре (> 1300 °C) при взаимодействии Si и $N_2$. Это твердое устойчивое соединение; медленно реагирует с расплавом NaOH и с HF в горячем концентрированном растворе:

$$Si_3N_4 + 12NaOH \longrightarrow 3Na_4SiO_4 + 4NH_3$$
$$Si_3N_4 + 18HF \longrightarrow 2(NH_4)_2[SiF_6] + H_2[SiF_6]$$

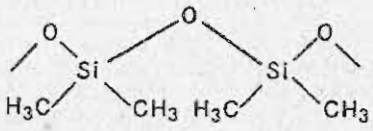
Карбид кремния (карборунд) SiC в больших количествах получают в электрических печах при ≈ 2300 °C по реакции с избытком углерода

$$3C + SiO_2 \longrightarrow 2CO + SiC$$

Карборунд SiC – твердое, тугоплавкое вещество. Его кристаллическая решетка аналогична решетке алмаза. Так как связь Si–C слабее, чем C–C, то карборунд имеет меньшую твердость, чем алмаз. Он является полупроводником. Карборунд интенсивно реагирует с расплавленными щелочами (в присутствии кислорода), выше 600 °C взаимодействует с хлором, выше 1300 °C подвергается высокотемпературному гидролизу:

$$SiC + 4NaOH + 2O_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$
$$SiC + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + C$$
$$SiC + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + CH_4$$

Особый класс соединений составляют кремнийорганические полимеры, построенные из кремнекислородной цепи и содержащие боковые углеводородные группы, например:



Такие соединения называют силиконами, или силоксанами.

Процесс получения таких кремнийорганических соединений проводят в две стадии: сначала каталитический синтез, затем гидролиз и поликонденсация

$$Si + 2CH_3Cl \xrightarrow[Cu]{t} (CH_3)_2SiCl_2$$

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \longrightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2HCl$$

$$n(CH_3)_2Si(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} ...Si(CH_3)_2 - O - Si(CH_3)_2 - O - ...$$

Молекулярная масса продукта (полидиметилсилоксана) доходит до 2800000. При небольшой степени полимеризации получаются жидкости, при большой – твердые смолы. Эти соединения обладают более высокой химической и термической устойчивостью, чем углеводороды.

Известно много других кремнийорганических соединений (их изучают в курсе органической химии).

Со многими металлами кремний образует силициды ($Mg_2Si$, FeSi, $Cr_3Si$, $Mn_5Si_3$ и др). Это твердые тугоплавкие вещества. Большинство силицидов похожи по свойствам на интерметаллические соединения: они электропроводны и имеют составы, не отвечающие обычным степеням окисления элементов.

6. Применение. Элементный кремний в больших количествах используется для получения различных сплавов. Добавка к стали 2–4% Si сильно увеличивает ее магнитную проницаемость, получаются динамная и трансформаторная стали, которые применяются для изготовления трансформаторов, электромоторов и генераторов. Чугун, содержащий 15–17% Si, кислотоупорен (образование защитной пленки $SiO_2$), его широко применяют в химическом машиностроении. Кремний (в виде ферросилиция) часто добавляют в сталь при ее выплавке, чтобы удалить содержащийся в металле кислород (образуется $SiO_2$, который уходит в шлак).

Особо чистый кремний применяют для изготовления полупроводниковых устройств (интегральные схемы ЭВМ, солнечные батареи и др.). Разработана технология производства интегральных схем, позволяющая размещать на 1 $см^2$ поверхности пластинки, вырезанной из монокристалла кремния, десятки тысяч транзисторов и других радиоэлементов.

Ценными свойствами обладает кварц. Изделия из кварцевого стекла выдерживают нагревание до 1200 °С и пропускают ультрафиолетовое излучение. Благодаря ничтожно малому коэффициенту термического расширения кварца изделия не растрескиваются, даже если их нагреть до красного каления и затем опустить в холодную воду. Кварцевая аппаратура теперь обычна в лабораториях и на производстве. Сверхчистый кварц применяют для изготовления волоконной оптики и устройств для глубокой очистки веществ.

Большое применение находит и кристаллический кварц, обладающий пьезоэлектрическими свойствами. Широко используют кварцевые ультразвуковые вибраторы и эталоны частоты.

Огромное применение имеет стекло. М. В. Ломоносов не ошибся, написав оду об исключительном значении этого материала. Состав обычного стекла близок к $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Его получают при ≈1500 °С сплавлением соды, известняка и кварцевого песка:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \longrightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2$$

$$Na_2SO_4 + C + CaCO_3 + 6SiO_2 \longrightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + CO_2 + CO + SO_2$$

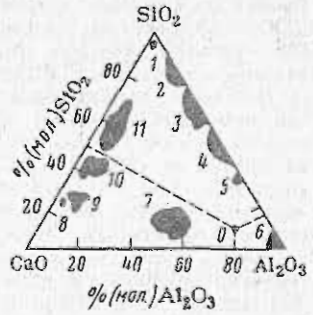
По второй реакции получается менее чистый продукт, поскольку применяемый для восстановления $Na_2SO_4$ технический углерод содержит примеси (золу).

Состав стекла может изменяться в широких пределах, в зависимости от этого различают сорта стекла с самыми разнообразными свойствами. Отметим лишь некоторые. Замена CaO на PbO дает стекло с большой плотностью и высоким показателем преломления. Это флинтглас (бытовое название – хрусталь). Частичной заменой CaO на BaO и $SiO_2$ на $B_2O_3$ получают химически



Рис. 3.25. Состав материалов, получаемых в силикатной промышленности:

*1* – динас; *2* – полукислые огнеупоры; *3* – шамот; *4* – высокоглиноземистые огнеупоры; *5* – плавленый муллит; *6* – корунд; *7* – глиноземистый цемент; *8* – известковые огнеупоры; *9* – портландцемент; *10* – основные шлаки; *11* – кислые шлаки




стойкое стекло. Тугоплавкое стекло пирекс имеет повышенное содержание $SiO_2$ и $B_2O_3$.

Большое применение имеют стекловолокно и изготовляемая из него стеклоткань. Материалы из кварцевого волокна выдерживают температуру выше 1000 °С в окислительной атмосфере, сохраняя при этом прочность и эластичность.

Во второй половине нынешнего века появились уникальные по свойствам материалы – ситаллы. Это частично закристаллизованные силикатные стеклообразные фазы (кристаллы имеют микроскопические размеры; термин «ситалл» представляет собой объединение слов «стекло» и «кристалл»). Ситаллы обладают исключительно высокой механической прочностью и химической стойкостью. В нашей стране разработано (И. И. Китайгородский, Н. М. Павлушкин) и осуществлено в большом масштабе (под рук. П. Д. Саркисова) производство ситалла из металлургического шлака, который раньше был отходом.

Из природных алюмосиликатов производят цемент, керамику, огнеупоры, кирпич, фаянс, фарфор, асбоцементные изделия.

При производстве различных видов керамики алюмосиликаты подвергаются сложным превращениям, приводящим к образованию из пластичного сырья высокопрочных термостойких изделий желаемой формы. Например, главнейшей реакцией получения фарфора, фаянса и многих огнеупоров является муллитизация каолинита:

$$3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) \xrightarrow{t} \underset{\text{муллит}}{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 4SiO_2 + 6H_2O$$

Муллит – единственное соединение в системе $Al_2O_3 - SiO_2$, устойчивое при высокой температуре. Состав некоторых материалов, получаемых в силикатной промышленности, показан на рис. 3.25*.

Силикат натрия применяют для огнезащитного покрытия древесины, для упрочнения грунта под фундаментами в зоне вечной мерзлоты, в производстве некоторых силикатных материалов. Фторокремниевую кислоту часто используют в качестве дезинфицирующего средства.

Большое применение имеют цеолиты. Это селективные адсорбенты в процессах глубокой осушки и очистки газов (в том числе природного газа) и раз-

* Диаграмма построена по правилам, принятым в физико-химическом анализе при рассмотрении тройных систем. Вершины равностороннего треугольника отвечают данному оксиду, стороны – двойным системам, пространство внутри треугольника – тройным системам. Соотношения содержаний CaO, $SiO_2$ и $Al_2O_3$ в системе определяются отрезками перпендикуляров, опущенных из данной точки на стороны треугольника (высота треугольника принята за 100 % (мол.). Так, точке *O* соответствует состав 8 % (мол.) $SiO_2$, 15 % CaO и 77 % $Al_2O_3$.

личных органических жидкостей, разделения газовых смесей (углеводороды и др.). Эффективность использования цеолитов обусловлена избирательностью их действия и легкостью регенерации (нагреванием). Цеолиты применяют и в качестве ионообменных веществ, в частности, в водоочистке.

Исходными веществами для синтеза кремнийорганических соединений (наличие связи Si–C) являются $SiCl_4$ и $SiH_4$. Из кремнийорганических соединений получают различные каучукоподобные полимеры, выдерживающие длительное нагревание до +250 °C и сохраняющие эластичность даже при −60 °C, высокопрочные клеи, огнеупорные лаки и эмали, водоотталкивающие вещества для пропитки тканей, электроизоляционные материалы, морозостойкие и жаростойкие силиконовые смазки, пластмассы разнообразного ассортимента, в частности, пригодные для изготовления протезов, работающих внутри человеческого организма. Созданы и успешно применяются искусственные сердечные клапаны – это каркас из титана, на котором закреплен сам клапан из силиконовой резины.

Силициды $MoSi_2$, $WSi_2$ и другие применяют для изготовления высокоогнеупорных изделий.

## 7.4.3. Германий, олово, свинец

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Как и в других главных подгруппах периодической системы элементов, у элементов в подгруппе IVA при переходе сверху вниз становится все более устойчивой низкая степень окисления (+2). Если углерод образует очень мало неорганических соединений, содержащих $C^{+2}$, то для германия устойчивых соединений $Ge^{+2}$ известно много (хотя характерно состояние $Ge^{+4}$). Для свинца малочисленны соединения, содержащие $Pb^{+4}$, характерная степень окисления свинца +2. Для олова в одинаковой мере характерны степени окисления +2 и +4.

Германий применяют обычно в виде простого вещества; его соединения не нашли пока значительного использования. Важнейшими соединениями свинца и олова являются $SnCl_4$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $SnO_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $SnSO_4$, $PbO$, $Pb_3O_4$ (сурик), $PbO_2$, $PbS$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$.

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет $Ge \approx 10^{-4}\%$, $Sn$ $8 \cdot 10^{-3}\%$, $Pb$ $1{,}6 \cdot 10^{-3}\%$. Это мало распространенные элементы. Германий, кроме того, сильно рассеян. Его открыли только в конце прошлого века, и он не так широко вошел в химическую практику, как олово и свинец, которые были известны задолго до новой эры. До открытия германия его свойства очень точно предсказал Д. И. Менделеев.

Сульфид германия $GeS_2$ встречается как примесь к сульфидам цинка, меди и серебра. Источником соединений германия служит также зола некоторых сортов каменных углей. Важнейшие минералы олова и свинца $SnO_2$ – касситерит (оловянный камень) и $PbS$ – галенит (свинцовый блеск).

**3. Получение.** Начальной стадией производства германия является извлечение его соединений из природных образований. Германий выделяют по реакции:

$$GeO_2 + 2H_2 \longrightarrow Ge + 2H_2O$$

Для получения германия высокой чистоты пользуются зонной плавкой. Этот общий метод глубокой очистки веществ был разработан (1952 г., Пфанн, Германия) в связи с потребностью особо чистого германия для полупроводниковой техники. Методом зонной плавки получают германий с содержанием примесей порядка $10^{-6}\%$.

Зонная плавка основана на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах – в твердой фазе она значительно меньше. Очищаемый образец помещают в длинную узкую лодочку, находящуюся в вакуумированной камере



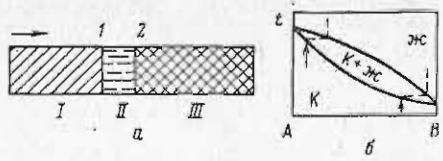



Рис. 3.26. Схема процесса зонной очистки (*а*) и диаграмма состояния системы с непрерывным рядом твердых растворов (*б*):
*I* – перекристаллизованный материал; *II* – расплавленная зона; *III* – твердый (неочищенный) материал; *1* – фронт кристаллизации; *2* – фронт плавления

или в инертной атмосфере (рис. 3.26). Лодочку размещают внутри кольцевого электрического нагревателя, под действием которого плавится только короткий участок образца (зона 1–2). Нагреватель медленно, со скоростью порядка 1 см/ч, автоматически передвигают вдоль образца, при этом вместе с нагревателем смещается расплавленная зона. Поскольку растворимость примеси в жидкой фазе выше, примесь собирается в расплавленной зоне и вместе с ней перемещается к концу образца. Проход зоны можно повторять несколько раз, добиваясь все большей степени очистки. Конец слитка, содержащий загрязнения, отрезают.

Иногда проводят бестигельную зонную плавку тугоплавких веществ. Ее применяют, если нельзя подобрать материал для лодочки, не реагирующий с расплавом. В данном методе пруток очищаемого материала располагают вертикально в вакуумированной камере и создают расплавленную зону с помощью электронного луча. Жидкость удерживает от стекания поверхностное натяжение расплава.

Производство олова и свинца включает стадию обогащения руды, проводимую обычно методом флотации. Олово выделяют по реакции

$$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO$$

Для получения свинца сначала подвергают обжигу сульфид свинца:

$$2PbS + 3O_2 \longrightarrow 2PbO + 2SO_2$$

Затем восстанавливают $PbO$ оксидом углерода, образующимся при взаимодействии кислорода с коксом, добавляемым в шихту:

$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$

Технический свинец всегда содержит значительное количество примесей. Его очищают переплавкой с частичным окислением (удаление As, Sb, Sn); окисление проводят с помощью расплава, содержащего $NaNO_3$, NaOH, NaCl. Для удаления примеси меди в расплав свинца вводят серу, с которой медь образует не растворимый в жидком свинце сульфид (о выделении Ag и Au см. разд. 8.8). Извлеченные из свинца примеси разделяют, так как они имеют ценность не меньшую, чем сам свинец.

Для очистки свинца используют также электролитическое рафинирование (электролит – водный раствор $Pb[SiF_6]$ с добавками).

Большое количество олова извлекают обработкой использованных консервных банок хлором, который очень легко реагирует с оловом при комнатной температуре. Образующийся летучий хлорид $SnCl_4$ (т. кип. 114 °C) отгоняют и затем получают из него олово. Железо при комнатной температуре с хлором почти не взаимодействует.

**4. Свойства.** Германий – хрупкое с металлическим блеском вещество. По свойствам занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами.

Олово и свинец – мягкие легкоплавкие металлы; свинец имеет голубоватый оттенок. Некоторые свойства Ge, Sn, Pb указаны в табл. 3.4.

Олово существует в трех модификациях. При температуре ниже 14 °C устойчиво $\alpha$-Sn – серое олово, имеющее алмазоподобную структуру и являющееся полупроводником. Серое олово твердое и хрупкое. В области темпера-

*Таблица 3.4. Некоторые свойства германия, олова и свинца*

| Вещество | Т.пл., °С | Т.кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Ge | 959,2 | ≈2850 | 5,35 | ≈0 ($Ge^{2+}/Ge$) |
| Sn | 231,8 | 2620 | 7,30 | −0,136 ($Sn^{2+}/Sn$) |
| Pb | 327,4 | 1745 | 11,34 | −0,126 ($Pb^{2+}/Pb$) |

тур 14–173 °С существует $\beta$-Sn – белое олово, обычная металлическая форма олова. В отличие от $\alpha$-Sn, $\beta$-Sn – мягкий металл. При низкой температуре переход $\beta$-Sn $\longrightarrow$ $\alpha$-Sn обычно не происходит и белое олово находится в метастабильном состоянии. Но иногда такой переход осуществляется, и тогда компактный металл превращается в серый порошок (плотности белого и серого олова сильно различаются, для $\alpha$-Sn плотность $\rho = 5{,}85$ г/см$^3$). Переходу способствует наличие затравки – кристаллика серого олова. В старину, когда посуду изготавливали из олова, данное превращение называли «оловянной чумой».

Третья форма олова – $\gamma$-Sn устойчива выше 173 °С. Переход $\gamma$-Sn $\longrightarrow$ $\beta$-Sn легко заметить, наблюдая за остыванием расплавленного олова; образовавшаяся после затвердевания гладкая поверхность металла при дальнейшем охлаждении в определенный момент сразу становится матовой.

В ряду Ge–Pb наблюдается усиление металлических свойств и уменьшение доли ковалентной связи в соединениях. Поэтому уменьшается устойчивость ковалентных гидридов $ЭH_4$.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов в основном состоянии: Ge $3d^{10}4s^24p^2$; Sn $4d^{10}5s^25p^2$, Pb $5d^{10}6s^26p^2$. Проявляемая данными элементами высшая степень окисления +4 отвечает участию в образовании связей всех $s$- и $p$-электронов. Основной характер оксидов и гидроксидов усиливается с ростом радиусов ионов $Э^{2+}$; из оксидов данных элементов наиболее кислотный $GeO_2$, а наиболее основные свойства выражены у PbO. Соединения $ЭГ_4$ похожи на галогениды неметаллов, а $ЭГ_2$, особенно $PbF_2$, – соли.

Увеличение стабильности степени окисления +2 с ростом порядкового номера элемента подтверждают следующие данные:

$$Ge(к) + GeO_2(к) = 2GeO(к);\ \Delta G^\circ = 83\ кДж$$

$$Sn(к) + SnO_2(к) = 2SnO(к);\ \Delta G^\circ = 8\ кДж$$

$$Pb(к) + PbO_2(к) = 2PbO(к);\ \Delta G^\circ = -159\ кДж$$

Если $Ge^{+2}$ – сильный восстановитель, то $Pb^{+4}$-очень энергичный окислитель. Поэтому, например, сосуществование $I^-$ (восстановитель) и $Pb^{+4}$ исключено, не существуют $PbI_4$ и $PbBr_4$, а $PbCl_4$ – очень неустойчивое соединение. Невозможно получить $PbS_2$.

Окислительная активность $Pb^{+4}$ проявляется в реакции, происходящей при разряде свинцового аккумулятора:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

на аноде $Pb^0 - 2e^- + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2H^+$

на катоде $PbO_2 + 2e^- + H_2SO_4 + 2H^+ \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

При заряде аккумулятора идет противоположный процесс.

Рассматриваемые элементы отличаются от углерода (и отчасти от кремния) тем, что образование многих их химических соединений описывает $sp^3d^2$-гибридизация. В частности, для этих элементов характерны октаэдрические комплексы (в отличие от углерода; для кремния известен только $[SiF_6]^{2-}$). Примерами таких комплексов являются $[Ge(OH)_6]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PbCl_6]^{2-}$.



Отличие Pb от Ge и Sn проявляется в реакции взаимодействия их с конц. азотной кислотой:

$$Ge + 4HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{германиевая кислота}}{H_2GeO_3} + 4NO_2 + H_2O$$

$$Sn + 4HNO_3 \longrightarrow \underset{\beta\text{-оловянная кислота}}{H_2SnO_3} + 4NO_2 + H_2O$$

(получающиеся кислоты фактически имеют состав $ЭO_2 \cdot xH_2O$)

$$Pb + 4HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии олова с очень разбавленной азотной кислотой образуется $Sn(NO_3)_2$ и продукты восстановления $HNO_3$ ($NH_4NO_3$ и др.).

С кислотами, не являющимися окислителями, германий не взаимодействует, а олово и свинец реагируют с выделением водорода:

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

В данном случае образуется $SnCl_2$, а не $SnCl_4$, так как свободный от оксидов металл и водород в момент выделения являются активными восстановителями. Если металлы реагируют с кислотами с выделением водорода, то, как правило, образуются соединения элементов в низших степенях окисления. Протеканию реакции свинца с серной кислотой и холодной хлороводородной кислотой препятствует образование на поверхности металла малорастворимых $PbSO_4$ и $PbCl_2$.

С растворами щелочей Ge, Sn, Pb при комнатной температуре практически не взаимодействуют в отсутствие окислителей, но растворяются при добавлении $H_2O_2$:

$$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 \longrightarrow K_2[Ge(OH)_6]$$

Олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей с образованием комплексов $K_2[Sn(OH)_6]$ и $K_2[Pb(OH)_4]$.

5. Соединения. С водородом Ge, Sn и Pb не взаимодействуют. Германоводород, или моногерман, получают по реакции, аналогичной получению силана:

$$Mg_2Ge + 4HCl \longrightarrow GeH_4 + 2MgCl_2$$

При этом образуются также $Ge_2H_6$ и $Ge_3H_8$. Более высокий выход продукта дает реакция

$$GeCl_4 + Li[AlH_4] \xrightarrow{\text{эфир}} GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

Моногерман $GeH_4$ – газ; гидриды $Ge_2H_6$ и $Ge_3H_8$ – жидкости. Известны полимерные гидриды германия состава $(GeH)_n$ и $(GeH_2)_n$.

Гидрид олова (станнан) $SnH_4$ (газ) мало устойчив. Еще менее устойчив гидрид свинца $PbH_4$ (газ), который в отличие от $SnH_4$ нельзя выделить в виде индивидуального вещества; можно лишь доказать, что $PbH_4$ образуется в некоторых реакциях.

При нагревании Ge и Sn в присутствии кислорода получаются диоксиды $GeO_2$ и $SnO_2$. Диоксид свинца $PbO_2$ в чистом виде таким путем приготовить нельзя. При нагревании свинца на воздухе образуются желтый монооксид PbO и ярко-красный $Pb_3O_4$ (сурик), который можно рассматривать как соль $Pb_2^{+2}(Pb^{+4}O_4)$ ортосвинцовой кислоты. При действии на сурик азотной кислоты образуется $PbO_2$:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

В лаборатории $PbO_2$ обычно получают окислением ацетата свинца хлорной известью:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O \longrightarrow PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Диоксид свинца $PbO_2$ – темно-коричневый порошок. Это сильнейший окисли-

тель. Струя сероводорода из аппарата Кипа, направленная на сухой $PbO_2$, загорается, при этом $PbO_2$ превращается в PbS и $PbSO_4$.

При действии хлороводородной кислоты на $PbO_2$ образуется хлорид $PbCl_4$, который легко разлагается на $PbCl_2$ и $Cl_2$. Суммарное уравнение процесса можно записать так:

$$PbO_2 + 4HCl \longrightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Тетрахлорид свинца $PbCl_4$ – желтая тяжелая жидкость. При низкой температуре $PbCl_4$ может быть выделен из раствора.

При кипячении сурика с безводной уксусной кислотой образуются тетраацетат и диацетат свинца:

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_4 + 2Pb(CH_3COO)_2 + 4H_2O$$

При охлаждении из раствора выделяются бесцветные кристаллы тетраацетата свинца. В воде $PbCl_4$ и $Pb(CH_3COO)_4$ практически полностью гидролизуются, образуя $PbO_2 \cdot xH_2O$.

Оксиды $ЭO_2$ реагируют со щелочами, образуя соответственно гидроксогерманаты, гидроксостаннаты и гидроксоплюмбаты:

$$ЭO_2 + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow K_2[Э(OH)_6]$$

Интенсивность взаимодействия уменьшается при переходе от $GeO_2$ к $PbO_2$. Плюмбаты – сильные окислители.

Метапроизводные $M^I_2(Э^{+4}O_3)$ получают сплавлением $ЭO_2$ со щелочами или удалением воды при нагревании гидроксосоединений.

Оксидам $ЭO_2$ отвечают амфотерные гидраты с преобладанием кислотных свойств. Выпадающие в осадок из водного раствора $ЭO_2$ при их получении всегда содержат некоторое количество связанной воды и их формулу можно записать $ЭO_2 \cdot xH_2O$. Обычно $GeO_2 \cdot xH_2O$ называют германиевой кислотой, а $SnO_2 \cdot xH_2O$ и $PbO_2 \cdot xH_2O$ – соответственно гидроксидами олова (IV) и свинца (IV).

Для $SnO_2 \cdot xH_2O$ известны две формы – $\alpha$ и $\beta$. Первая форма выпадает из растворов солей $Sn^{+4}$ при действии оснований; удобно пользоваться $NH_3 \cdot H_2O$, так как его избыток не вызывает растворения осадка, схема реакции такова:

$$SnCl_4 + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow SnO_2 \cdot xH_2O + NH_4Cl$$

$\alpha$-$SnO_2 \cdot xH_2O$ растворим в кислотах и растворах щелочей; $\beta$-$SnO_2 \cdot xH_2O$, получаемый действием конц. $HNO_3$ на металлическое олово, в них не растворяется. Такое различие связано с размером частиц – $\beta$-форма имеет более крупные частицы. С течением времени осадок $\alpha$-$SnO_2 \cdot xH_2O$ постепенно превращается в $\beta$-форму, происходит «старение» осадка.

Монооксиды GeO и SnO получают, нагревая $Э(OH)_2$ в токе азота, PbO – по реакции

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Оксиды $Э^{+2}O$ хорошо растворяются в кислотах, в воде практически нерастворимы. GeO и SnO – сильные восстановители. Монооксиды GeO и SnO – черные порошки, PbO имеет две полиморфные модификации – красную и желтую.

Гидроксиды $Э(OH)_2$ выпадают в осадок при действии щелочей или $NH_3 \cdot H_2O$ на соли $Э^{+2}$. Соединения ЭО и $Э(OH)_2$ амфотерны; у $Ge(OH)_2$ преобладают кислотные свойства, у $Pb(OH)_2$ – основные свойства и он растворяется только в концентрированных растворах щелочей. При действии растворов щелочей на ЭО и $Э(OH)_2$ образуются германаты(II) $M^I_2GeO_2$, существующие только в растворе (формула условна); станнаты(II) $M^+[Sn(OH)_3]$ и плюмбаты(II) $M^I_2[Pb(OH)_4]$; при сплавлении оксидов или гидроксидов со щелочами можно получить $M^I_2SnO_2$ и $M^I_2PbO_2$. В воде эти соли почти полностью гидролизуются, так как $Э(OH)_2$ очень слабые кислоты. При действии окислителей, в том числе и $O_2$, германаты(II) и станнаты(II) в щелочной среде превращаются в германаты(IV) и станнаты(IV) $M^I_2[Э^{+4}(OH)_6]$.



Галогениды $GeF_4$ и $SnF_4$ получают непосредственным взаимодействием простых веществ, $GeCl_4$ образуется также при действии конц. хлороводородной кислоты на $GeO_2$ при нагревании. Хлориды $GeCl_4$ и $SnCl_4$ – жидкости. В водной среде они сильно гидролизуются. При гидролизе $SnCl_4$ образуются полиядерные гидроксокомплексы, остающиеся в растворе. Безводный $SnCl_4$ дымит на воздухе вследствие испарения и образования кристаллогидрата $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Безводный $SnCl_4$ нельзя получить нагреванием кристаллогидрата, так как при этом происходит гидролиз:

$$SnCl_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{t} SnO_2 + 4HCl + 3H_2O$$

Так как атом Sn имеет свободные $d$-орбитали, то $SnCl_4$ является активной кислотой Льюиса, образующей аддукты с донорами электронных пар. Реагируя с HCl, $SnCl_4$ дает гексахлоростаннат(IV) водорода $H_2[SnCl_6]$. Известны многие соли этой комплексной кислоты, в частности, в качестве протравы при крашении тканей используют $(NH_4)_2[SnCl_6]$.

Дихлорид германия $GeCl_2$ образуется в результате реакции:

$$Ge + GeCl_4\,(г) \longrightarrow 2GeCl_2$$

Хлориды $SnCl_2$ и $PbCl_2$ получают, растворяя металлы или оксиды ЭО в конц. HCl (при получении $PbCl_2$ необходимо нагревание, так как в холодной воде он малорастворим). Хлориды $ЭCl_2$ – кристаллические вещества; $SnCl_2$ образует кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

При растворении $SnCl_2$ в воде получается мутный раствор вследствие образования основной соли:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl$$

Чтобы сделать его прозрачным, обычно добавляют немного хлороводородной кислоты, это сдвигает равновесие влево и осадок Sn(OH)Cl растворяется.

Дихлорид олова $SnCl_2$ – один из широко используемых в неорганической и органической химии восстановителей. В растворе $SnCl_2$ постепенно окисляется кислородом воздуха. Ниже даны примеры реакций, протекающих в водной среде с участием $SnCl_2$:

$$3SnCl_2 + 2AuCl_3 \longrightarrow 2Au\downarrow + 3SnCl_4$$
$$SnCl_2 + H_2O_2 + 2HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2H_2O$$
$$SnCl_2 + NaH_2AsO_4 + 2HCl \longrightarrow NaH_2AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$
$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

Гидролизуемость $ЭГ_2$ уменьшается при переходе от Ge к Pb. При высоких концентрациях галогенид-ионов образуются комплексы:

$$SnCl_2 + 2NaCl \longrightarrow Na_2[SnCl_4]$$

Галогениды $PbГ_2$ малорастворимы в холодной воде. Растворимость ярко-желтого $PbI_2$ сильно возрастает с повышением температуры. При медленном охлаждении нагретого раствора дииодид свинца выделяется в виде ярких блестящих золотистых кристаллов, которые долго удерживаются во взвешенном состоянии – это вещество легко отличить от всех других.

Дисульфиды $ЭS_2$ – белый $GeS_2$ и желтый $SnS_2$ получают нагреванием смеси простых веществ или по реакции:

$$H_2[ЭCl_6] + 2H_2S \longrightarrow ЭS_2\downarrow + 6HCl$$

Дисульфид олова $SnS_2$ получают нагреванием смеси порошкообразных олова (или его амальгамы), серы и $NH_4Cl$ (для удаления с поверхности олова препятствующей реакции пленки оксида); $SnS_2$ выделяется в виде золотистых с

металлическим блеском чешуек (сусальное золото). Его используют для приготовления «бронзовой» краски.

Дисульфид олова $SnS_2$ реагирует с растворенным $(NH_4)_2S$, образуя растворимый тиостаннат аммония:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Эту реакцию применяют в аналитической химии для отделения $Sn^{4+}$ от других катионов. При действии кислот тиостаннаты разлагаются, образуя $SnS_2$ и $H_2S$. Сульфид $SnS_2$ растворяется также в растворах щелочей:

$$3SnS_2 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2SnS_3 + Na_2[Sn(OH)_6]$$

Темно-коричневый моносульфид олова SnS выпадает в осадок при действии $H_2S$ на растворы, содержащие $Sn^{2+}$. Осадок SnS не растворяется в разбавленных кислотах, но растворим в конц. HCl и в кислотах-окислителях. Сульфид SnS не реагирует с сульфидом аммония, но растворяется в растворе дисульфида аммония:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Черный, не растворимый в воде сульфид свинца PbS получают нагреванием смеси простых веществ или осаждением под действием $H_2S$ из растворов, содержащих $Pb^{2+}$. В растворах $(NH_4)_2S$ он не растворяется. Сульфид свинца реагирует с $H_2O_2$ с образованием сульфата свинца, выделяющегося в виде белого осадка:

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Данную реакцию используют при реставрации старинных картин, создатели которых употребляли свинцовые белила, содержащие основной карбонат свинца $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$; эта соль реагирует с находящимися в небольшом количестве в воздухе сернистыми соединениями с образованием черного PbS.

Известно много других солей $Ge^{2+}$, $Sn^{2+}$ и особенно $Pb^{2+}$. Сульфат олова $SnSO_4$ – растворимое соединение (в противоположность $PbSO_4$). Если необходимо иметь раствор, содержащий ионы $Pb^{2+}$, то обычно пользуются $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$. Их получают, действуя соответствующими кислотами на свинец. Все соединения свинца очень ядовиты.

6. Применение. Германий широко используется как полупроводник.

Приблизительно половина производимого олова идет на изготовление жести, главным потребителем которой является производство консервов. Значительное количество олова расходуется на получение сплавов – бронзы (Cu + 10–20% Sn), подшипниковых сплавов, припоя. Соединения $Sn^{+2}$ используются в качестве восстановителя в органических синтезах и в процессах крашения тканей. Соединения $Sn^{+4}$ применяют в качестве протрав при крашении, $SnO_2$ – как добавку к стеклу и эмалям, придающую им белую окраску.

Свинец используется для изготовления оболочек электрических кабелей, как кислотоупорное покрытие для химических аппаратов, для защиты от ионизирующих излучений, в типографском сплаве (Pb с добавкой Sn и Sb), в свинцовых аккумуляторах. Многие соединения свинца являются пигментами (наполнителями масляной краски): ярко-красный сурик $Pb_3O_4$, хромовый желтый $PbCrO_4$ и др. Оксид PbO входит в состав оптического стекла и хрусталя. Тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ – антидетонатор, повышающий октановое число бензина.

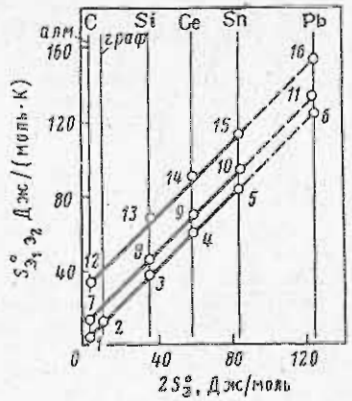
7. Некоторые закономерности изменения свойств соединений элементов в подгруппе IVA. Различие свойств соединений элементов в подгруппе IVA по сравнению с подгруппой IIIA больше. Свойства соединений алюминия и таллия различаются значительно меньше, чем у соединений соседних с ними (по периодам) элементов подгруппы IVA – кремния и свинца. Однако имеются и черты сходства между всеми элементами подгруппы углерода.

Закономерное изменение параметров кристаллической решетки в рядах простых веществ C–Pb и изоэлектронных им соединений элементов под-



Рис. 3.27. Взаимосвязь между стандартными энтропиями изоэлектронных бинарных соединений $Э_1Э_2$ и элементных веществ Э подгруппы IVA:

*1* – кубический BN; *2* – графитоподобный BN; *3* – AlP; *4* – GaAs; *5* – TlSb; *6* – TlBi; *7* – BeO; *8* – MgS; *9* – CaSe; *10* – SrTe; *11* – BaPo; *12* – LiF; *13* – NaCl; *14* – KBr; *15* – RbI; *16* – CsAt. Суммарное число электронов во внешних слоях атомов $Э_1$ и $Э_2$ равно 8




группы IIIA приводит к следующему равенству энтропий в пределах каждого периода (рис. 3.27):

$$2S^\circ(ЭIV) \approx S^\circ(ЭIIIV)$$

Проведенная на нем через точки *1–6* прямая практически совпадает с биссектрисой координатного угла. Точки *1* и *2* отвечают алмазу, графиту и формам нитрида бора BN аналогичного строения. В ряду BN – AlP – GaAs – InSb – TlBi первые четыре вещества имеют структуру сфалерита, лишь у TlBi решетка типа CsCl.

Близость стандартных энтропий наблюдаемая у изоэлектронных и изоструктурных (α–модификаций) олову соединений элементов пятого периода позволяет вычислить экспериментально неопределенные значения $S^\circ$, например:

| | 2α-Sn | InSb | CdTe | AgI |
|---|---|---|---|---|
| $S^\circ$, Дж/моль·К | $2 \cdot 27{,}2 = 54{,}4$ | 51,5 | – | 56,9 |

Отсюда следует, что для CdTe $S^\circ \approx 54$ Дж/(моль·К).

Наблюдается параллелизм в увеличении значений $S^\circ$ с ростом молекулярной массы в рядах $CF_4 – SnF_4$.

Отметим также черты сходства в рядах соединений-аналогов элементов подгрупп IVA и IIIA. Это проявляется, в частности, в одинаковом характере изменения теплот образования в рядах сходных соединений элементов рассматриваемых подгрупп. На рис. 3.28 показаны также зависимости для оксидов $Э_2O_3$ и $ЭO_2$, здесь же приведены также значения $\Delta H^\circ_f$ для изученных $Э_2O_3$ и ЭО. Определенную закономерность выявляет рис. 3.28*б*, на котором сравниваются эти величины для оксидов элементов подгрупп бора (ось абсцисс) и углерода (ось ординат). Значительное отклонение от прямой точки для пары $B_2O_3 – CO_2$ обусловлено газообразным состоянием $CO_2$. С помощью графика на рис. 3.28*б* можно оценить неизвестное значение $\Delta H^\circ_f$ для $In_2O$ (к).

*Дополнение*

Углерод

$w = 0$

Карбиды. Солеподобные, т. пл. (°C): 2150 ($Be_2C$), >2800 ($Al_4C_3$), 2655 ($ThC_2$), 2350 ($UC_2$), 2300 ($CaC_2$), >1780 ($BaC_2$). При действии на них $H_2O$ образуют различные углеводороды. Металлоподобные, т. пл. (°C):

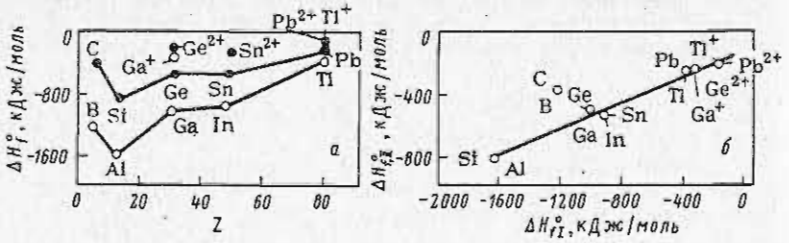



Рис. 3.28. Зависимость стандартных теплот образования оксидов элементов подгрупп IIIA и IVA от порядкового номера элемента (*а*) и взаимосвязь между стандартными теплотами образования оксидов элементов подгрупп IIIA и IVA (*б*)

1900 ($Cr_3C_2$), 1680 ($Cr_7C_3$), 1650 ($Fe_3C$), 1520 (CrC), 3250 (TiC), 3735 (ZrC), 3190 (HfC), 2830 (VC), 3500 (NbC), 3900 (TaC), 2660 (WC), 2700 ($W_2C$), 2690 ($Mo_2C$) (часто нестехиометрические). Это электропроводные, кислотоупорные материалы. Растворяются в смеси $HF + HNO_3$.

$w = +2$

Цианиды. NaCN – реш. NaCl, т. пл. 564 °C, т. кип. 1197 °C, образует кристаллогидрат $NaCN \cdot 2H_2O$; KCN – т. пл. 634 °C.

$w = +3$

Щавелевая кислота и оксалаты. $H_2C_2O_4$ (рис. 3.29) – т. пл. 189 °C (с разл.), возг. при 158 °C, раств. в $H_2O$, $K_1 = 0{,}1$, $K_2 = 10^{-5}$, образует кристаллогидрат $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ с т. пл. 10 °C. Оксалаты щелочных металлов раств. в $H_2O$, ион $C_2O_4^{2-}$ является бидентатным лигандом во многих комплексах.

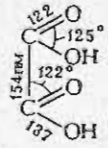
Галогенцианы. FCN – $d$ (F – C) = 126 пм, т. пл. −82 °C, т. кип. −46 °C, $\mu = 0{,}56 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; ClCN – $d$ (Cl – C) = 163 пм, т. пл. −7 °C, т. кип. 13 °C; BrCN – $d$ (Br – C) = 179 пм, т. пл. 51 °C, т. кип. 61 °C, $\mu = 0{,}97 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; ICN – $d$ (I – C) = 200 пм, т. пл. 146 °C, т. кип. 140 °C, $\mu = 1{,}23 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

$w = +4$

Диоксид $CO_2$ – в гранецентрированной кубической структуре расположены молекулы $CO_2$, ориентированные в трех различных направлениях (рис. 3.30).

Карбонаты. $Na_2CO_3$ – т. пл. 854 °C; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; $K_2CO_3$ – т. пл. 901 °C; $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2CO_3$ разл. при 58 °C.

Пероксокарбонаты. $MHCO_4$, $M_2CO_4$ (M = Na – Rb) разл. при ≈80 °C; $M_2C_2O_6$ (M = Na – Rb) гигроскопичны, более стойкие.



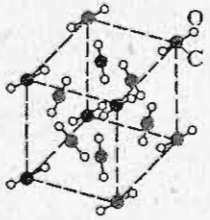




Рис. 3.29. Строение молекулы щавелевой кислоты
Рис. 3.30. Кристаллическая решетка твердого $CO_2$



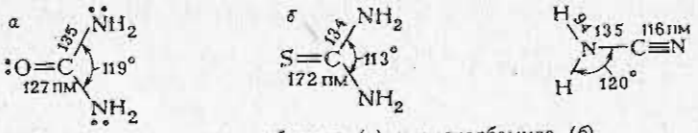



Рис. 3.31. Строение молекулы карбамида (*а*) и тиокарбамида (*б*)
Рис. 3.32. Строение молекулы цианамида

Карбамид $CO(NH_2)_2$ (рис. 3.31*а*) – т. пл. 133 °C, раств. в $H_2O$ и других растворителях, слабое основание, $K_b = 10^{-14}$, с кислотами дает соли, содержащие ион $[CO(NH_2)(NH_3)]^+$, образует аддукты типа $MCl_2 \cdot 2(:NH_2)_2CO$ (M = $Pd^{+2}$, $Pt^{+2}$ и др.) и типа $MCl_n \cdot 2[:OC(NH_2)_2]$ (M = $Zn^{+2}$, $Cu^{+2}$, $Fe^{+2}$, $Co^{+2}$ и др.). Кристаллическая решетка имеет каналы диаметром ≈500 пм, которые могут занимать различные другие молекулы (углеводороды, спирты, органические кислоты и др.). Поэтому известно много клатратов карбамида. В каналах не могут размещаться молекулы, имеющие разветвленные цепи атомов, и с помощью клатратов карбамида можно отделять линейные изомеры от разветвленных.

Цианаты, NaOCN – т. пл. 550 °C; $4KOCN \xrightarrow{700\ ^\circ C} 2KCN + K_2CO_3 + N_2 + CO$; $NH_4OCN \xrightarrow{60\ ^\circ C} CO(NH_2)_2$ (на примере данной реакции Велером в 1824 г. была открыта изомерия).

Цианамид $NH_2CN$ (рис. 3.32) образуется при взаимодействии $NH_3$ и галогенцианов в эфирном растворе, т. пл. 46 °C, раств. в $H_2O$ и органических растворителях, гигроскопичен, $\mu = 1{,}41 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, при 150 °C превращается в меламин $(NH_2CN)_3$, который имеет плоское циклическое строение, является сильным основанием.

Гуанидин $(NH_2)_2C{=}NH$ – т. пл. 50 °C (с разл.), сильное основание (протон присоединяет группа NH).

Оксид-сульфид углерода (сульфоксид углерода) COS – молекула линейная, $d$ (C – O) = 116 пм, $d$ (C – S) = 156 пм, $\mu = 0{,}27 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. −139 °C, т. кип. −50 °C, воспламеняется на воздухе, раств. в $H_2O$ и органических растворителях.

Тиоугольная кислота $H_2CS_3$ – желтая маслянистая жидкость, т. пл. −27 °C, раств. в $H_2O$ (медленно разл. на $CS_2$ и $H_2S$), $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-8}$. Тиокарбонаты Na и K желтые, гигроскопичные кристаллические вещества, растворы имеют красную окраску.

Селеноуглерод $CSe_2$ – желтый, т. пл. 44 °C, т. кип. 125 °C (с разл.), полимеризуется при 20 °C, молекула линейна, $d$ (C – Se) = 170 пм.

Тиокарбамид (тиомочевина) $CS(NH_2)_2$ (рис. 3.31*б*) – т. пл. 172 °C, раств. в $H_2O$, образует комплексы $[M(:SC(NH_2)_2)_4]\Gamma_n$ (M = $Pt^{+2}$, $Pd^{+2}$, $Zn^{+2}$, $Ni^{+2}$ и др.).

Тиоцианаты. Растворимые в $H_2O$: NaNCS – т. пл. 323 °C; KNCS – т. пл. 177 °C; $NH_4NCS$ – т. пл. 150 °C; AgNCS мало раств. в воде, ПР = $10^{-13}$, осаждение этой соли используется для количественного определения $Ag^+$ титрованием раствором KNCS с индикатором $Fe^{3+}$, дающим с избытком KNCS соединение ярко-красного цвета. В линейном ионе $NCS^-$ $d$ (N – C) = 124 пм, $d$ (C – S) = 158 пм, $NCS^-$ является лигандом во многих комплексах $d$-элементов, причем может присоединяться к иону металла как через атом N (комплексы $Co^{+2}$ и др.), так и через атом S (комплексы $Hg^{+2}$, $Pt^{+2}$ и др.).

Кремний

$w = 0$

Si – реш. алмаза, $d$ (Si – Si) = 235 пм, $\rho = 2{,}33$ г/см$^3$, $\varphi^\circ$ ($SiO_3^{2-}$/Si) = −1,73 В.

Силаны. $SiH_4$, т. пл. −185 °C, т. кип. −112 °C; $Si_2H_6$, т. пл. −132 °C, т. кип. −14 °C; $Si_3H_8$, т. пл. −117 °C, т. кип. 53 °C; $Si_4H_{10}$, т. пл. −84 °C, т. кип. 107 °C.

$w = +1$

Галогениды. $(SiГ)_n$ (Г = Cl – I) – реш. BN.

$w = +2$

Дигалогенсиланы. $SiH_2F_2$, т. пл. −122 °C, т. кип. −78 °C; $SiH_2Cl_2$, т. пл. −122 °C, т. кип. 8 °C.

$(SiF_2)_n$ – каучукоподобная пирофорная масса. Известны галогениды кремния, в которых степень окисления кремния дробная, например, $Si_{10}Cl_{18}$ (рис. 3.33) вязкая жидкость.

$w = +3$

Полисилоксаны $(H_2Si_2O)_n$(к), например (рис. 3.34).

Тригалогенсиланы. $SiHF_3$, т. пл. −110 °C, т. кип. −80 °C; $SiHCl_3$, т. пл. −128 °C, т. кип. 31,5 °C, образуется при действии HCl на Si при 380 °C.

$w = +4$

Галогениды. $SiF_4$, т. пл. −77 °C, т. кип. −95 °C, $d$(Si – F) = 155 пм; $SiCl_4$, т. пл. −68 °C, т. кип. 57 °C, $d$(Si – Cl) = 201 пм, $SiBr_4$, $d$(Si – Br) = 215 пм, т. пл. 5 °C, т. кип. 153 °C; $SiI_4$, т. пл. 122 °C, т. кип. 290 °C.

$SiX_4$ (X = $CH_3COO$, NCS, $ClO_4$ и др.), раств. в органических растворителях; $SiS_2$ – т. пл. 1090 °C, т. кип. 1130 °C; $Si_3N_4$ – возг. при 1900 °C, полупроводник.

Германий, олово, свинец

$w = 0$

Элементные вещества. Ge – реш. алмаза, $d$(Ge – Ge) = 245 пм; α-Sn, $d$(Sn – Sn) = 281 пм; Pb – реш. Cu, $d$(Pb – Pb) = 350 пм.

Германы. $GeH_4$, т. пл. −166 °C, т. кип. −88 °C, разл. при 220 °C; $Ge_2H_6$, т. пл. −109 °C, т. кип. 31 °C; $Ge_3H_8$, т. пл. −106 °C, т. кип. 111 °C; $Ge_4H_{10}$, т. кип. 177 °C; $Ge_5H_{12}$, т. кип. 234 °C; в водородных соединениях германия $d$(Ge – Ge) = 241 пм, $d$(Ge – H) = 153 пм. Станнан $SnH_4$ – молекула тетраэдрическая, $d$(Sn – Sn) = 170 пм, т. пл. −146 °C, т. кип. −52 °C, разл. при 20 °C.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. SnO(к) – темно-синий, реш. α-PbO, т. пл. 1040 °C, т. кип. 1425 °C; α-PbO – красный, реш. состоит из слоев тетрагональных пирамид (рис. 3,35), $d$(Pb – O) = 230 пм, техническое название глет; β-PbO – желтый, уст. выше 489 °C, техническое название – массикот, т. пл. 886 °C, т. кип. 1580 °C; $Ge(OH)_2$ – белый осадок; PbO ·$xH_2O$ – белый осадок, ПР = $10^{-20}$, $K_{a1} = 10^{-12}$, $K_{b1} = 10^{-3}$, $K_{b2} = 10^{-8}$.

Сульфиды. GeS(к) – серый с металлическим блеском, т. пл.

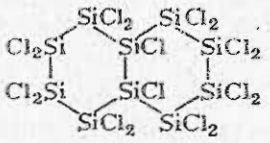



Рис. 3.33. Строение молекулы $Si_{10}Cl_{18}$

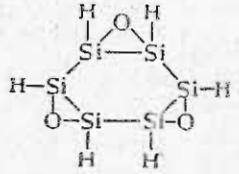
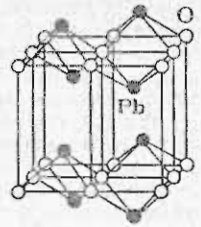



Рис. 3.34. Строение молекулы трисилоксана



Рис. 3.35. Кристаллическая решетка PbO




615 °C, возг. при 800 °C, не раств. в $H_2O$; SnS, т. пл. 880 °C, т. кип. 1230 °C, ПР = $10^{-28}$; PbS – реш. NaCl, черный с металлическим блеском, ПР = $10^{-29}$, т. пл. 1120 °C, т. кип. 1281 °C, полупроводник.

Галогениды. $GeF_2$ – т. пл. 111 °C; $GeCl_2$ – белый порошок, при 75 °C разл. на Ge и $GeCl_4$; $GeI_2$ – желтый, т. пл. 460 °C.

$SnF_2$ – т. пл. 215 °C; $SnCl_2$ – т. пл. 247 °C, т. кип. 652 °C; $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; $SnBr_2$ – т. пл. 232 °C, т. кип. 638 °C; $SnI_2$ – т. пл. 320 °C, т. кип. 720 °C. В молекулах $SnГ_2$, существующих в газовой фазе, $d$(Sn – Г) (пм): 206 (F), 243 (Cl), 255 (Br), 278 (I).

$PbF_2$ – т. пл. 855 °C, т. кип. 1292 °C, ПР = $10^{-8}$; $PbCl_2$ – т. пл. 501 °C, т. кип. 954 °C, ПР = $10^{-5}$; $PbBr_2$ – т. пл. 373 °C, т. кип. 916 °C, ПР = $10^{-6}$; $PbI_2$ – т. пл. 412 °C, т. кип. 954 °C, ПР = $10^{-9}$. В молекулах $PbГ_2$, существующих в газовой фазе, $d$(Pb – Г) (пм): 213 (F), 246 (Cl), 260 (Br), 281 (I).

Нерастворимые соли свинца. $PbSO_4$ – т. пл. 1170 °C, ПР = $10^{-8}$; $PbCrO_4$ – оранжевый; $Pb_3(PO_4)_2$ – т. пл. 1014 °C, $PbHAsO_4$; $Pb(CN)_2$ – раств. в растворе KCN; PbS – т. пл. 1120 °C, т. кип. 1281 °C, PbSe – т. пл. 1065 °C, полупроводник, PbTe – т. пл. 924 °C, полупроводник.

$w = +4$

Оксиды. α-$GeO_2$ – реш. α-кварца, т. пл. 1116 °C, т. кип. 1200 °C, раств. в $H_2O$ (0,4% при 20 °C); β-$GeO_2$ – реш. рутила, т. пл. 1086 °C, при охлаждении расплава образуется стекловидная фаза; $GeO_2 \cdot xH_2O$ – белый осадок, амфотерен, $K_{a1} = 10^{-9}$, $K_b = 10^{-13}$; $SnO_2$ – реш. рутила, т. пл. 1630 °C, возг. при 1800 °C; $PbO_2$ – разл. при 300 °C.

Галогениды. $GeF_4$, т. пл. −15 °C, т. кип. −37 °C; $GeCl_4$, т. пл. −50 °C, т. кип. 86 °C; $GeBr_4$, т. пл. 26 °C, т. кип. 187 °C; $GeI_4$, т. пл. 146 °C, т. кип. 377 °C. В молекулах $GeГ_4$, находящихся в газовой фазе, $d$(Ge – Г) (пм): 167 (F), 211 (Cl), 229 (Br), 250 (I).

$SnF_4$ – возг. при 705 °C; $SnCl_4$, т. пл. −30 °C, т. кип. 114 °C; $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, т. пл. 56 °C; $SnBr_4$, т. пл. 31 °C, т. кип. 205 °C, $SnBr_4 \cdot 4H_2O$; $SnI_4$ – желтый, т. кип. 344 °C, возг. при 145 °C. В молекулах $SnГ_4$, находящихся в газовой фазе $d$(Sn – Г) (пм): 231 (Cl), 244 (Br), 264 (I).

$PbF_4$(к) – очень гигроскопичен, т. пл. 600 °C; $PbCl_4$ – желтая, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. −15 °C, взрывает при 105 °C.

## 7.5. ПОДГРУППА VA (АЗОТ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ)

### 7.5.1. Азот

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для азота характерны следующие степени окисления: −3 (аммиак $NH_3$ и соли аммония, амид натрия $NaNH_2$); −2 (гидразин $N_2H_4$, гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$); −1 (гидроксиламин $NH_2OH$); +1 [оксид азота(I) $N_2O$]; +2 [оксид азота(II) NO]; +3 (соли азотистой кислоты $HNO_2$, в частности $NaNO_2$); +4 [оксид азота(IV) $NO_2$ диоксид]; +5 (азотная кислота $HNO_3$ и ее соли, в частности $NaNO_3$, $KNO_3$, $NH_4NO_3$).

**2. Природные ресурсы.** Основная масса азота сосредоточена в атмосфере: воздух содержит 78,09% (об.) $N_2$, 20,95% $O_2$, 0,932% Ar, кроме того, в нем

есть $CO_2$, благородные газы, водяной пар. Содержание азота в земной коре составляет 0,04%. Имеется только одно значительное месторождение соединений азота – залежи нитрата натрия $NaNO_3$ в Чили. Азот содержится во всех живых организмах, развитие жизни без него невозможно, поскольку белки – азотсодержащие соединения.

Только два естественных процесса вызывают пополнение запасов связанного азота – образование NO в плазме грозовых разрядов и деятельность некоторых видов живущих в почве микроорганизмов, способных связывать молекулярный азот. В экологическом равновесии эти процессы компенсируют убыль связанного азота, но при интенсивном ведении хозяйства расход азота превышает его приход, поэтому существует проблема промышленного синтеза связанного азота, имеющая огромное хозяйственное значение. В настоящее время ее решают путем производства синтетического аммиака, из которого получают все другие соединения азота. В будущем, возможно, появятся иные промышленные способы связывания азота, в частности, возродится в ином аппаратурном оформлении плазменный синтез NO, который в начале нашего века некоторое время использовали в промышленности. Кроме того, разрабатываются методы получения соединений азота, основанные на каталитическом связывании $N_2$ в комплексы некоторых *d*-элементов.

3. Получение. В промышленности азот получают ректификацией жидкого воздуха. Т. кип. жидких $O_2$ и $N_2$ соответственно равны −193 и −196 °C. В результате ректификации получают газообразный азот, в нижней части ректификационной колонны (кубе) остается жидкий кислород (содержащий ≈3% Ar, т. кип. которого близка к т. кип. $O_2$).

Воздух нельзя перевести в жидкое состояние при атмосферном давлении, так как критические температуры $N_2$ и $O_2$ соответственно равны −147 и −119 °C, поэтому для сжижения требуется сильное охлаждение.

Промышленный метод сжижения воздуха основан на процессе расширения сжатого воздуха с совершением внешней работы в адиабатических условиях (т. е. без теплообмена с окружающей средой).

Для этого воздух сжимают в компрессоре и после предварительного охлаждения разделяют на две части. Одну часть подают в машину для охлаждения – детандер, где газ, расширяясь, производит внешнюю работу и охлаждается. Этим воздухом охлаждают (через теплообменник) оставшуюся часть сжатого воздуха, который при последующем дросселировании сжижается.

В лаборатории азот поставляется с производства в стальных баллонах, или в сосудах Дьюара (жидкий азот). Небольшие количества $N_2$ удобно получать смешением растворов $NH_4Cl$ и $NaNO_2$ при нагревании:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

Особо чистый азот выделяется при термическом разложении азида натрия:

$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

Азот образуется также в реакциях, протекающих при нагревании:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

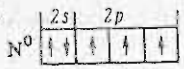
$$3CuO + 2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

Известно много других реакций, в которых происходит выделение азота.

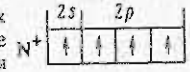
4. Свойства. Азот – бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, т. пл. −210 °C, т. кип. −196 °C. При комнатной температуре он реагирует только с литием и образует комплексы с некоторыми *d*-элементами (см. дополнение). При высоких температурах $N_2$ интенсивно взаимодействует со многими металлами. Атомный азот, получаемый при действии на $N_2$ электрического разряда (в приборе типа озонатора), активен даже при комнатной температуре, он реагирует с металлами и неметаллами (S, P, Hg и др.).

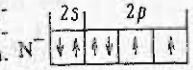


Рис. 3.36. Распределение электронов по орбиталям в атоме азота и образованных из него ионах




Конфигурация внешних электронных оболочек нейтрального атома азота $2s^2 2p^3$. Атом имеет три неспаренных электрона (рис. 3.36) и может образовать три ковалентные связи. В результате донорно-акцепторного взаимодействия атом азота может приобретать положительный или отрицательный заряд. В возбужденном ионе $N^+$ имеется четыре неспаренных электрона, в этом состоянии азот образует четыре ковалентные связи. Ион $N^-$ имеет два неспаренных электрона и может образовать только две ковалентные связи. Указанные состояния различаются также числом неподеленных электронных пар: у $N^0$ одна, у $N^+$ их нет, а $N^-$ имеет две.




Во внешнем электронном слое атом азота не имеет *d*-орбиталей, поэтому атом азота не может образовать более четырех ковалентных связей.

При образовании максимального числа σ-связей (и отсутствии π-связей) для всех указанных состояний азота осуществляется $sp^3$-гибридизация атомных орбиталей, причем каждая неподеленная пара электронов занимает одну гибридную орбиталь. Формирование наряду с σ-связями π-связей обусловлено другими типами гибридизации – $sp^2$ (одна π-связь) или *sp* (две π-связи).

Электронное строение молекулы $N_2$ рассмотрено в разд. 2.5. π-Связи между атомами азота (в отличие от связей атомов углерода) прочнее σ-связей. На рис. 3.37 линия зависимости энергии связи *E* от кратности связи для связей углерод – углерод загибается вниз, а для связей азот – азот – вверх, что обусловлено большим, чем у углерода, зарядом ядра атома N. При образовании только одной σ-связи ядра атомов азота отталкиваются друг от друга сильнее, чем ядра атомов углерода, и связь N–N менее прочна. Когда же образуются одновременно σ- и π-связи, то электронные облака экранируют ядра азота и ядра сильно притягиваются к зонам повышенной электронной плотности – образуется более прочная тройная связь N≡N, чем C≡C. Цепи ···–N–N–··· неустойчивы, стремятся превратиться в $N_2$.

Именно прочностью тройной связи в молекуле $N_2$ (энергия связи равна 941 кДж/моль) объясняется широкая распространенность азота в атмосфере и разнообразие природных процессов перевода азота из связанного состояния в различных соединениях в молекулярный азот.

По электроотрицательности азот уступает лишь кислороду и фтору, поэтому только в связях с атомами O и F атом N поляризован положительно. Соединения с хлором, бромом и некоторыми другими элементами близки к ковалентным неполярным. В соединениях с остальными элементами азот имеет отрицательный эффективный заряд.

5. Соединения. Азот может реагировать с водородом с образованием аммиака $NH_3$:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

В отсутствие катализатора реакция идет очень медленно. Влияние условий на равновесие этой реакции рассмотрено ранее (см. разд. 4.8). Зависимость равновесного содержания $NH_3$ в реакционной смеси от температуры при различных давлениях представлена на рис. 3.38.

В промышленности синтез аммиака ведут в остальных колоннах обычно при ≈30 МПа и ≈450 °C. Катализатором является губчатое железо с активирующими добавками ($Al_2O_3$, $K_2O$ и др.). Необходимую для реакции азото-водородную смесь получают конверсией природного газа (см. разд. 7.7).

Некоторое количество $NH_3$ образуется в коксохимическом производстве при пиролизе каменных углей, всегда содержащих соединения азота. Выделяемый $NH_3$ поглощают раствором $H_2SO_4$ и получают сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$.

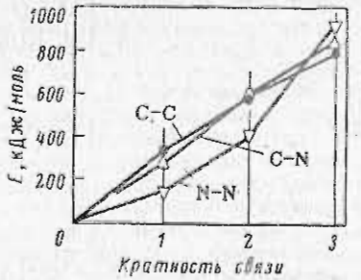



Рис. 3.37. Зависимость энергии связей C–C, N–N, C–N от их кратности

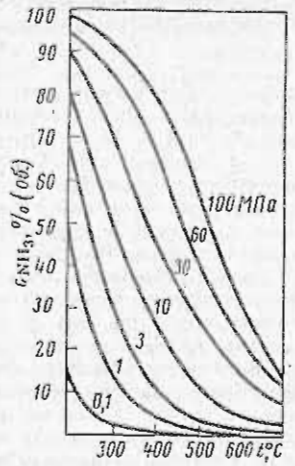



Рис. 3.38. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры и давления

В лаборатории обычно используют 25%-ный раствор $NH_3$ или жидкий аммиак, поступающий с производства в стальных баллонах. Небольшие количества $NH_3$ можно получить нагреванием его концентрированного раствора или взаимодействием щелочи с солью аммония:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Для осушки аммиака используют оксид кальция; применять хлорид кальция нельзя, так как образуется аддукт $CaCl_2 \cdot 8NH_3$. Глубокую осушку аммиака проводят растворением в жидком $NH_3$ металлического калия, который активно реагирует с $H_2O$. Из раствора отгоняют $NH_3$, не содержащий влаги.

$NH_3$ – газ с резким запахом, т. пл. −78 °C, т. кип. −33 °C. Строение молекулы $NH_3$ рассмотрено в разд. 2.5.

В жидком аммиаке молекулы $NH_3$ ассоциированы за счет водородных связей. Жидкий $NH_3$ как растворитель обладает уникальными свойствами (некоторые особенности растворов в жидком $NH_3$ рассмотрены в разд. 6.6). В нем растворяется ряд активных металлов – щелочные, щелочноземельные, Mg, Al, а также Eu и Yb. Растворимость щелочных металлов в жидком $NH_3$ составляет десятки процентов. В жидком аммиаке растворяются также некоторые интерметаллиды, содержащие щелочные металлы, например $Na_4Pb_9$.

Разбавленные растворы металлов в $NH_3$ окрашены в синий цвет, концентрированные растворы имеют металлический блеск и похожи по окраске на бронзу. При испарении $NH_3$ щелочные металлы выделяются снова в чистом виде, а щелочноземельные – в виде комплексов $[Э(NH_3)_6]^0$, по внешнему виду похожих на бронзу и обладающих металлической проводимостью. При слабом нагревании эти комплексы разлагаются на металл и $NH_3$.

Растворенный в $NH_3$ металл постепенно реагирует с образованием амида:

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2\uparrow$$

Скорость реакции возрастает в ряду Li – Cs, реакцию сильно ускоряет даже небольшая примесь $H_2O$ в жидком $NH_3$. Раствор натрия в тщательно высушенном жидком $NH_3$ можно хранить без значительного разложения около недели.

Металлоаммиачные растворы обладают металлической электропроводностью, в них происходит распад атомов металла на положительные ионы и электроны, причем все частицы сольватированы молекулами $NH_3$. Часть атомов остается в



неионизованном состоянии; кроме указанных, имеются и другие частицы. Процессы, происходящие в растворе натрия в жидком $NH_3$, в основном, описывают уравнения:

$$Na \rightleftarrows Na^+ + e^- \qquad K_1 = 9{,}9 \cdot 10^{-3}$$
$$Na^- \rightleftarrows Na + e^- \qquad K_2 = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$$
$$Na_2 \rightleftarrows 2Na \qquad K_3 = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$$

Электрон, находящийся в жидком $NH_3$, являясь согласно соотношению неопределенностей нелокализуемой частицей, образует вокруг себя полость радиусом ≈330 пм. Этот факт установлен несколькими независимыми методами (измерение плотности растворов, ЭПР).

Металлоаммиачные растворы, в которых «плавают» несвязанные с атомами электроны, являются сильнейшими восстановителями.

Неводными растворителями, аналогичными аммиаку, являются некоторые другие жидкие вещества – триметиламин $N(CH_3)_3$, тетрагидрофуран $C_4H_8O$ и др. Но растворимость металлов в них очень мала, составляет доли процента. Растворение металлов в неметаллических средах не редкость при высоких температурах. Выше отмечались растворы натрия в жидком NaCl, аналогичен раствор висмута в расплавленном $BiCl_3$.

Аммиак очень хорошо растворим в воде (34% при 20 °C). В растворе имеют место равновесия

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O$$
$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Аммиак – слабое основание, $K = 2 \cdot 10^{-5}$ (при вычислении $K$ принято, что весь растворенный $NH_3$ превращается в $NH_3 \cdot H_2O$).

Поскольку азот в $NH_3$ имеет низшую степень окисления −3, аммиак является восстановителем в ряде реакций. В кислороде он горит:

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

С участием катализатора реакция окисления аммиака кислородом воздуха происходит иначе (этот процесс используется в производстве азотной кислоты):

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

Аммиак взаимодействует с хлором:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6HCl$$

(при избытке $NH_3$ образуется не HCl, а $NH_4Cl$).

Получены соединения, которые можно рассматривать как производные $NH_3$, в которых атомы водорода заменены на металл, галоген или группу OH.

Известны амиды, имиды и нитриды, они содержат соответственно ионы $NH_2^-$, $NH^{2-}$ и $N^{3-}$. Амиды щелочных металлов получают, действуя на них аммиаком. Амиды, имиды и нитриды ряда металлов образуются в результате некоторых реакций в среде жидкого аммиака (см. разд. 6.6). Многие нитриды получают нагреванием металлов в атмосфере азота.

Эти соединения – твердые вещества, обычно реагируют с водой с образованием $NH_3$ и гидроксидов металлов:

$$NaNH_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3$$
$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

При комнатной температуре гидролизу подвергаются только те нитриды, которые образованы активными металлами (в этих соединениях имеется значительная доля ионной связи). Существуют также нитриды, в которых связь близка к ковалентной (BN, $Si_3N_4$ и др). Они устойчивы к действию воды и кислот при комнатной температуре. Нитриды *d*- и *f*-элементов (TiN, ZrN и др.) сходны с карбидами. Обычно они обладают металлической проводимостью. Это очень твердые, тугоплавкие и химически инертные вещества.

Соединения азота с галогенами $NГ_3$ за исключением $NF_3$, нестойкие, разлагаются со взрывом на $N_2$ и $Г_2$. Фторид азота $NF_3$ получают электролизом расплава гидрофторида аммония $NH_4HF_2$ или по реакции:

$$4NH_3 + 3F_2 \longrightarrow 3NH_4F + NF_3$$

Это бесцветный газ, т. пл. −207 °С, т. кип. −129 °С. С водой не реагирует при комнатной температуре, при нагревании бурно взаимодействует с водородом:

$$2NF_3 + 3H_2 \longrightarrow 6HF + N_2$$

Хлорид азота $NCl_3$ образуется при действии хлора на раствор $NH_4Cl$:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \longrightarrow 4HCl + NCl_3$$

Это – желтая маслянистая, очень легко взрывающаяся жидкость, т. пл. −27 °С, т. кип. 71 °С.

При внесении кристаллов иода в раствор $NH_3$ образуется черный осадок аддукта иодида азота $NI_3 \cdot NH_3$, взрывающийся в сухом состоянии при малейшем прикосновении. Молекулы $NГ_3$ имеют форму пирамиды с атомом азота в вершине.

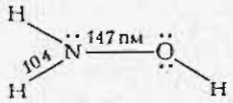
Аналог $NH_3$, в котором один атом водорода заменен группой OH, – гидроксиламин $NH_2OH$ получают электрохимическим восстановлением азотной кислотой со свинцовым катодом. На катоде происходят процессы, суммарно выражаемые уравнением:

$$HNO_3 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_2OH + 2H_2O$$

Другой способ: пропускание смеси NO и $H_2$ через суспензию Pt (катализатор) в разбавленной хлороводородной кислоте:

$$2NO + 3H_2 \xrightarrow{Pt} 2NH_2OH$$

Гидроксиламин – кристаллическое вещество, т. пл. 33 °С, ядовит. Геометрическая форма молекулы гидроксиламина – пирамида, в вершине которой находится атом азота, а в основании располагаются атомы кислорода и водорода. Строение молекулы $NH_2OH$ можно представить так:




Гидроксиламин, в котором атом азота имеет степень окисления −1, проявляет свойства восстановителя, при действии на него окислителей выделяются $N_2$ или $N_2O$, например:

$$2NH_2OH + I_2 + 2KOH \longrightarrow N_2 + 2KI + 4H_2O$$
$$2NH_2OH + 2NaOCl \longrightarrow N_2O + 2NaCl + 3H_2O$$

В некоторых реакциях $NH_2OH$ является окислителем, при этом он восстанавливается до $NH_3$ или $NH_4^+$, например:

$$NH_2OH + H_2S \longrightarrow NH_3 + S + H_2O$$
$$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Подобно $NH_3$, гидроксиламин реагирует с кислотами, образуя соли гидроксиламиния, например:

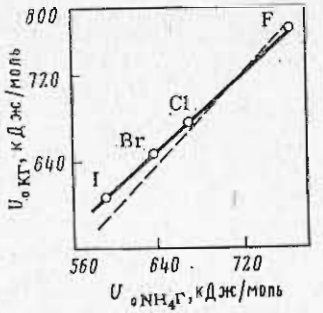
$$NH_2OH + HCl \longrightarrow [NH_3OH]Cl$$

Иногда формулу хлорида гидроксиламиния записывают как $NH_2OH \cdot HCl$ и называют это вещество гидрохлоридом гидроксиламина.

Большинство солей гидроксиламиния растворимо в воде. На практике обычно используют не $NH_2OH$, который нестабилен и взрывчат, а соли гидро-



Рис. 3.39. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки $U_0$ галогенидов аммония и калия.
Пунктир отвечает равенству значений $U_0$




ксиламиния. Свободный $NH_2OH$ может быть получен из соли гидроксиламиния при действии щелочей.

Как и $[NH_4]^+$ ион $[NH_3OH]^+$ имеет тетраэдрическое строение.

Для аммиака весьма характерны донорно-акцепторные взаимодействия. Аммиак, а также органические соединения, содержащие аминный азот, например триметиламин $:N(CH_3)_3$, пиридин $:NC_5H_5$ – активные основания Льюиса.

С кислотами $NH_3$ образует соли аммония, содержащие ион $NH_4^+$. Это кристаллические вещества. Большинство их подобно солям щелочных металлов хорошо растворимо в воде. Многие из них изоморфны этим солям. Сходство данных соединений иллюстрирует рис. 3.39; оно в значительной степени обусловлено близостью радиусов ионов; 143 пм для $NH_4^+$, 151 пм для $K^+$. Вместе с тем обнаруживается своеобразие катиона $NH_4^+$, его вытесняет из соединений любой щелочной металл (по шкале $\varphi^\circ$ нейтральный аммоний $NH_4^0$ расположен между марганцем и алюминием), при этом происходит разложение аммония $NH_4^0$ на $NH_3$ и $H_2$ (растворенный в ртути $NH_4^0$ некоторое время может существовать в виде амальгамы при низкой температуре). Соли аммония термически неустойчивы, в растворах подвергаются гидролизу по катиону.

Прочность солей аммония сильно различается. Реакцию $NH_3$ с кислотами HX ($X^-$ – анион) можно записать так:

$$NH_3 + H^+X^- \longrightarrow [NH_4]^+X^-$$

Чем сильнее анион $X^-$ удерживает катион $H^+$, тем труднее осуществим прямой процесс и легче – обратный. Поэтому, чем меньше константа диссоциации кислоты, тем менее устойчива ее аммонийная соль. Так, соль сильной кислоты HCl – хлорид аммония $NH_4Cl$ вполне стабилен при комнатной температуре, соль слабой угольной кислоты ($K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$) в этих условиях заметно разлагается, а гидрат $NH_4OH$, который можно рассматривать как соль $H_2O$ ($K = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$) не может быть выделен в виде индивидуального вещества.

Аммонийные соли летучих кислот при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты, которые при охлаждении вновь дают соль:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

Если соль образована нелетучей кислотой, то нагреванием можно удалить $NH_3$ и в остатке будет кислота:

$$NH_4H_2PO_4 \longrightarrow H_3PO_4 + NH_3$$

Если анион соли аммония содержит атом-окислитель, то при ее нагревании происходит реакция внутримолекулярного окисления-восстановления, например:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$
$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$
$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$$

Восстановительную активность солей аммония можно показать также на примере реакции:

$$4CuO(к) + 2NH_4Cl(к) \xrightarrow{t} 4H_2O(г) + N_2(г) + CuCl_2(к) + 3Cu(к)$$

Повышение температуры благоприятствует этому процессу, так как его протекание сопровождается значительным увеличением объема реакционной системы и для этой реакции $\Delta S^\circ \gg 0$. Аналогичные реакции происходят с участием оксидов других металлов. Поэтому $NH_4Cl$ применяют при пайке металлов для удаления с их поверхности пленки оксида.

Электронодонорные свойства молекулы $NH_3$ проявляются и в том, что она в качестве лиганда входит во многие комплексные соединения.

При введении в избытке $NH_3$ в растворы солей *d*-элементов, как правило, образуются их амминокомплексы, например:

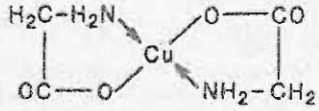
$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

$$Ni(NO_3)_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$$

Комплексообразование обычно сопровождается изменением окраски раствора, так в первой реакции голубой цвет ($CuSO_4$) переходит в темно-синий (окраска комплекса), во второй реакции окраска изменяется из зеленой в светло-фиолетовую. Наиболее прочные комплексы с $NH_3$ образуют хром и кобальт в степени окисления +3. Это объясняется тем, что в комплексах данных ионов, имеющих конфигурацию соответственно $d^3$ и $d^6$, *d*-электроны заполняют слабо экранирующие ядро орбитали $t_{2g}$ с низкой энергией (см. разд. 2.7).

Многие соединения *s*- и *p*-элементов также образуют амминокомплексы, например $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, но в водном растворе они превращаются в более устойчивые аквакомплексы.

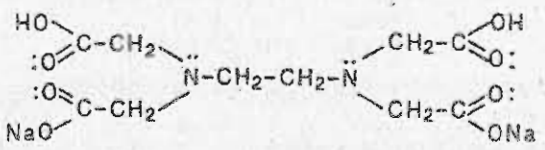
Особенно прочны так называемые *хелаты*. Это комплексы, содержащие полидентатные лиганды. Например, медная соль аминоуксусной кислоты $Cu(CH_2NH_2COO)_2$ практически не диссоциирует в водном растворе на ионы, так как каждый анион соли в результате комплексообразования «привязан с двух сторон» к катиону меди:




Термином *хелатный эффект* отмечают увеличение устойчивости комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с комплексами, содержащими монодентатные лиганды. Хелатный эффект обусловлен не энтальпийной, а энтропийной составляющей энергии Гиббса образования комплекса (см. разд. 6.5).

Устойчивость хелатов зависит и от размера цикла, включающего атом комплексообразователя. В приведенном примере аминоацетата меди ион $Cu^{2+}$ входит в состав двух пятичленных циклов. Наиболее устойчивы обычно пяти- и шестичленные циклы, так как в этом случае углы между связями соответствуют расположению гибридных орбиталей атомов, входящих в цикл, и он получается ненапряженным. Трехчленные циклы, как правило, малоустойчивы, такие хелаты образуются редко.

Хелатообразование имеет большое практическое применение. В качестве примера можно указать на использование комплексонов – соединений, дающих прочные комплексы практически со всеми двухзарядными ионами металлов, в том числе $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$. Наиболее известным комплексоном является двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (NaЭДТА)






В приведенной формуле точками отмечены те электроны, которые образуют донорно-акцепторные связи с комплексообразователем. При образовании комплекса происходит замена двух ионов $H^+$ на ион металла $M^{2+}$. Дентатность ЭДТА равна 6, вокруг иона металла образуется пять пятичленных циклов.

ЭДТА используют в химическом анализе для титриметрического определения ионов $M^{2+}$. При титровании эта соль реагирует до тех пор, пока все ионы $M^{2+}$ не окажутся связанными. Индикаторами служат соединения, дающие с $M^{2+}$ окрашенные комплексы, менее прочные, чем комплексы с NaЭДТА. Есть и другие способы регистрации точки эквивалентности.

Как интересный факт можно отметить, что многие практически нерастворимые в воде соли, например $BaSO_4$, легко растворяются в растворе NaЭДТА. Этот раствор можно использовать для удаления накипи и в других аналогичных целях.

Кроме $NH_3$, известны два других водородных соединения азота – гидразин $N_2H_4$ и азидоводород $HN_3$ (есть еще несколько соединений азота с водородом, но они малоустойчивы и практически не используются).

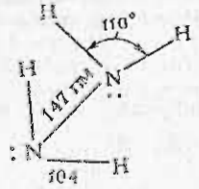
В промышленности гидразин получают окислением аммиака в водном растворе гипохлоритом натрия (метод Рашига) и окислением карбамида:

$$2NH_3 + NaOCl \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

$$(NH_2)_2CO + NaOCl + NaOH \xrightarrow{Mn^{2+}} N_2H_4 + NaCl + NaHCO_3$$

Гидразин – бесцветная жидкость, т. пл. 2 °С, т. кип. 114 °С с запахом, напоминающим запах $NH_3$. Ядовит, взрывается при нагревании в присутствии $O_2$.

Часто используют не безводный гидразин, а гидрат гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$, т. пл. −52 °С, т. кип. 119 °С. Молекула $N_2H_4$ состоит из двух групп $NH_2$, повернутых друг относительно друга:




Такая структура обусловливает полярность молекулы $N_2H_4$, $\mu = 0{,}62 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Благодаря наличию двух неподеленных пар у атомов N гидразин способен к присоединению одного или двух ионов водорода. При присоединении одного протона получаются соединения гидразиния (1+), двух протонов – гидразиния (2+), содержащие соответственно ионы $N_2H_5^+$ и $N_2H_6^{2+}$; известны хлорид $N_2H_5Cl$, сульфат $N_2H_6SO_4$ и т. д. Иногда их формулы записывают $N_2H_4 \cdot HCl$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и т. д. и называют гидрохлорид гидразина, сульфат гидразина и т. д. Большинство таких солей растворимо в воде.

Сравним силу оснований, образуемых в водном растворе $NH_3$, $NH_4$ и $NH_2OH$:

$$NH_3(р) + H_2O(ж) \overset{K_1}{\rightleftarrows} NH_4^+(р) + OH^-(р)$$

$$N_2H_4(р) + H_2O(ж) \overset{K_2}{\rightleftarrows} N_2H_5^+(р) + OH^-(р)$$

$$NH_2OH(р) + H_2O(ж) \overset{K_3}{\rightleftarrows} NH_3OH^+(р) + OH^-(р)$$

Определив $\Delta G^\circ$ для этих реакций, в соответствии с уравнением $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ находим $K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$. Таким

образом, из указанных веществ наиболее сильным основанием в водном растворе является аммиак.

По устойчивости $N_2H_4$ значительно уступает $NH_3$, так как связь N–N не очень прочная. Гидразин горит на воздухе:

$$N_2H_4(ж) + O_2(г) = N_2(г) + 2H_2O(г); \quad \Delta G^\circ = -607 \text{ кДж}$$

В растворах гидразин обычно также окисляется до $N_2$. Восстановить гидразин до $NH_3$ можно только сильными восстановителями, например $Sn^{2+}$, $Ti^{3+}$, Zn:

$$N_2H_4 + Zn + 4HCl \longrightarrow 2NH_4Cl + ZnCl_2$$

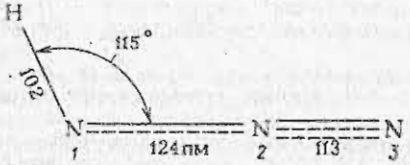
Азидоводород $HN_3$ получают действием фосфорной кислоты $H_3PO_4$ на азид натрия $NaN_3$, который синтезируют из амида натрия:

$$2NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{t} NaN_3 + NaOH + NH_3$$

Азидоводород – бесцветная жидкость, т. пл. –80 °С, т. кип. 35,7 °С, с резким запахом. Ядовит и взрывоопасен. Разбавленные водные растворы не взрывчаты, в них $HN_3$ медленно разлагается:

$$HN_3 + H_2O \longrightarrow N_2 + NH_2OH$$

Молекула $HN_3$ имеет следующее строение:




Одна связывающая $\pi$-МО локализована между атомами 2 и 3, другая молекулярная орбиталь является делокализованной трехцентровой и связывает все три атома N. Строение $HN_3$ можно также представить наложением валентных схем (резонанс структур):




В водном растворе $HN_3$ – слабая кислота ($K = 10^{-5}$). Водный раствор $HN_3$ называют азидоводородной кислотой (азотистоводородной кислотой). Соли этой кислоты – азиды – обычно сильно взрывчаты (не взрывчаты только азиды щелочных металлов, за исключением $LiN_3$).

Рассмотрим кислородные соединения азота.

Известно шесть оксидов азота – $N_2O$, NO, $N_2O_3$, $NO_2$, $N_2O_4$ и $N_2O_5$. За исключением $N_2O$ все они чрезвычайно ядовиты. Опасность этих веществ усугубляется тем, что признаки отравления (в том числе и смертельного) появляются обычно не сразу, а спустя несколько часов (иногда и более) после вдыхания оксидов азота.

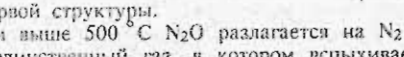
Оксид азота(I) $N_2O$ (закись азота) получают нагреванием нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{250\,^\circ C} N_2O + 2H_2O$$

$N_2O$ – бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, т. пл. –91 °С, т. кип. –89 °С. Вдыхание небольших количеств $N_2O$ вызывает состояние, сходное с опьянением, отсюда его название «веселящий газ». Большие количества его вызывают наркоз: $N_2O$ менее вреден, чем другие вещества, применяемые для общего наркоза ($CHCl_3$, диэтиловый эфир) и часто используется для этого в медицине.



Молекула $N_2O$ имеет линейное строение ($d(N-N) = 113$ пм, $d(N-O) = 118$ пм). Химическая связь в $N_2O$ может быть описана наложением валентных схем



с преобладанием первой структуры.

При нагревании выше 500 °С $N_2O$ разлагается на $N_2$ и $O_2$. Кроме кислорода, оксид $N_2O$ – единственный газ, в котором вспыхивает тлеющая лучинка. При комнатной температуре реакционная способность $N_2O$ невелика. Он мало растворяется в воде и не реагирует с ней, это несолеобразующий оксид. В растворе сернистой кислоты $H_2SO_3$ $N_2O$ восстанавливается до $N_2$, в растворе $Sn^{2+}$ – до $NH_2OH$, в растворе $Ti^{3+}$ – до $NH_3$.

Оксид азота(II) NO (монооксид азота) получают в больших количествах в производстве $HNO_3$ каталитическим окислением аммиака:

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

Реакция идет при пропускании смеси $NH_3$ и $O_2$ через сетку из тонкой платино-родиевой (5–10% Rh) проволоки, которая служит катализатором (чистую платину использовать в качестве катализатора нецелесообразно, так как ее механическая прочность невелика и она быстро разрушается).

Значительное количество NO содержится при высоких температурах (3000–4000 К) в равновесной смеси

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO; \qquad \Delta H^\circ = 180 \text{ кДж}$$

«Закалка равновесия» предотвращает распад NO при более низкой температуре, поэтому NO образуется при грозовых разрядах в атмосфере. Соединения азота, образующиеся из монооксида азота в небольшом количестве содержатся в дождевой воде и с ней попадают в почву. Немного NO образуется при высокой температуре из азота и кислорода в цилиндрах двигателей автомашин (что наряду с CO делает вредными автомобильные выхлопные газы).

При температуре интенсивного образования NO идет также распад $O_2$ и $N_2$ на атомы, равновесная смесь при давлении 101 кПа имеет состав [% (мол.)]:

| | NO | $O_2$ | $N_2$ | O | N |
|---|---|---|---|---|---|
| 3000 К | 4,2 | 42,3 | 45,7 | 7,7 | 0,1 |
| 4000 К | 4,4 | 10,2 | 32,7 | 49,3 | 3,4 |

При повышении температуры от 3000 до 4000 К равновесное содержание NO увеличивается незначительно, потому что процесс образования NO из атомов O и N (концентрация которых при нагревании возрастает) экзотермичный (в противоположность получению NO из молекул $O_2$ и $N_2$).

В лаборатории NO получают, действуя 30%-ной кислотой $HNO_3$ на медь:

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Образующийся при этом в небольшом количестве $NO_2$ удаляют, пропуская газ через воду, в которой $NO_2$ в отличие от NO, хорошо растворим. Для получения NO можно использовать также реакцию восстановления нитрита натрия хлоридом железа(II) в растворе:

$$NaNO_2 + FeCl_2 + 2HCl \longrightarrow FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO$$

NO – бесцветный газ, т. пл. –164 °С, т. кип. –152 °С. В присутствии кислорода окисляется до $NO_2$. Хотя NO – термодинамически неустойчивое соединение ($\Delta G_f^\circ = 81$ кДж/моль), однако оно практически не разлагается на $N_2$ и $O_2$ даже при нагревании до 1000 °С (вследствие большой энергии активации реакции разложения, ≈170 кДж/моль). Выше 700 °С реакцию разложения NO интенсивно катализируют $Na_2O$ и BaO.

Электронное строение молекулы NO рассмотрено в разд. 2.5. Это одна из немногих молекул, содержащих нечетное число электронов. Наличие неспаренного электрона (на разрыхляющей орбитали) обусловливает некоторую склонность NO к образованию димера $N_2O_2$. Это непрочное соединение, $\Delta H^\circ$ димеризации составляет всего 17 кДж. Жидкий оксид азота(II) содержит 25% молекул $N_2O_2$, а твердый оксид целиком состоит из них.

При образовании димера $N_2O_2$ разрыхляющие орбитали, на которых находятся неспаренные электроны в молекулах NO, могут перекрываться только по $\pi$-типу; на перекрывающиеся «лепестки» орбиталей приходится лишь половина электронной плотности (другая половина сосредоточена около атомов кислорода). Поскольку в димере возникает такая «половинная» связь, расстояние N–N велико (240 пм) и перекрывание указанных орбиталей незначительно. Все это обусловливает малую прочность димера $N_2O_2$.

Димеризация NO сказывается на протекании практически важного процесса его окисления:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

При комнатной температуре и атмосферном давлении окисление NO происходит мгновенно. В отличие от подавляющего большинства других реакций скорость данной реакции с повышением температуры не увеличивается, а уменьшается. Это объясняется тем, что взаимодействуют с кислородом не молекулы NO, а димеры $N_2O_2$ (в приведенной реакции происходит взаимодействие двух молекул NO с одной молекулой $O_2$, при отсутствии димеров эта реакция идет с ничтожно малой скоростью, так как тройные столкновения молекул крайне редки). Образование $NO_2$ при столкновении одной молекулы NO с $O_2$ невозможно, поскольку для процесса

$$NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + O$$

$\Delta G \gg 0$, так как энергия образования $NO_2$ не компенсирует разрыв связи O–O. Содержание $N_2O_2$ в оксиде азота при нагревании уменьшается, поэтому окисление замедляется. Скорость окисления NO кислородом мала при низком парциальном давлении NO.

Для NO характерны также реакции присоединения галогенов с образованием нитрозилгалогенидов:

$$2NO + Г_2 \longrightarrow 2NOГ$$

Устойчивость этих соединений быстро уменьшается в ряду NOF – NOI. Чаще приходится иметь дело с хлоридом нитрозила NOCl. Это ядовитый бурый газ, т. пл. –60 °C, т. кип. –6 °C. Он является хлорангидридом азотистой кислоты:

$$NOCl + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HCl$$

Молекула NOCl легко отщепляет атом хлора, поэтому NOCl можно использовать для хлорирования.

При нагревании NO окисляет многие вещества (C, P, S, $SO_2$, $H_2$, металлы), переходя при этом обычно в молекулярный азот. В воде NO мало растворим и с ней не реагирует – это несолеобразующий оксид.

В неводных средах можно получить соли, содержащие катион нитрозила $NO^+$: $(NO)^+HSO_4^-$, $(NO)^+ClO_4^-$ и др. (см. разд. 6.6). В водном растворе они гидролизуются:

$$NO^+ + H_2O \longrightarrow H^+ + HNO_2$$

Известно много комплексов, содержащих в качестве лиганда группу NO. Так, качественной реакцией на NO является образование бурого комплекса при взаимодействии с сульфатом железа(II) в растворе:

$$[Fe(H_2O)_6]SO_4 + NO \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5NO]SO_4 + H_2O$$

При нагревании раствора идет обратная реакция, и окраска исчезает. При

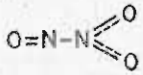


действии NO на губчатое железо при высоком давлении образуется тетранитрозил железа $[Fe(NO)_4]$ (черное кристаллическое вещество). Известны нитрозилы рутения и хрома. Другие комплексные соединения, содержащие NO, рассмотрены в разделах, посвященных химии *d*-элементов.

Оксид азота(III) $N_2O_3$ (азотистый ангидрид) образуется по реакции:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

Равновесие реакции даже при 25 °C сдвинуто влево. Таким образом, $N_2O_3$ – малоустойчивое соединение. При 25 °C жидкость (зеленого цвета), полученная плавлением твердого $N_2O_3$, содержит только 10% $N_2O_3$ (жидкий $N_2O_3$ имеет синюю окраску, содержащиеся в равновесной смеси $NO_2$ – бурый, $N_2O_4$ и NO – бесцветны). При –102 °C $N_2O_3$ образует светло-синие кристаллы. Молекула $N_2O_3$ имеет строение



При растворении $N_2O_3$ в воде получается азотистая кислота $HNO_2$.

Оксид азота(IV) $NO_2$ (диоксид азота) образуется при окислении NO. В лаборатории его получают нагреванием нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ (см. разд. 7.4.3) или действием серной кислоты на $NaNO_2$:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + NO + NO_2 + H_2O$$

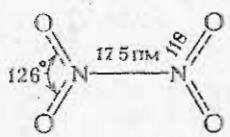
и последующим окислением кислородом содержащегося в газовой смеси NO.

При 22 °C $NO_2$ превращается в жидкость, которая затвердевает при –11 °C. В газообразном и жидком $NO_2$ происходит димеризация

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4;\ \Delta H^\circ \approx -57\ кДж$$

В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается вправо при понижении температуры, поэтому жидкий диоксид азота состоит в основном из $N_2O_4$, а твердый является чистым $N_2O_4$. Изменение молекулярного состава проявляется в окраске: газообразный диоксид азота имеет красно-бурую окраску, жидкий – желтую, кристаллический – бесцветный. При $t > 140$ °C молекул $N_2O_4$ в газе практически нет.

Структура молекулы $NO_2$ рассмотрена в разд. 2.5; димер $N_2O_4$ имеет следующее строение:




При повышенной температуре $NO_2$ – один из наиболее энергичных окислителей (в нем горят C, S, P). При $t > 500$ °C $NO_2$ разлагается на NO и $O_2$.

При растворении $NO_2$ в воде образуются две кислоты – азотная и азотистая:

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

Аналогично протекает взаимодействие со щелочами:

$$2NO_2 + 2KOH \longrightarrow KNO_3 + KNO_2 + H_2O$$

Оксид азота(V) $N_2O_5$ (азотный ангидрид) получают дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом:

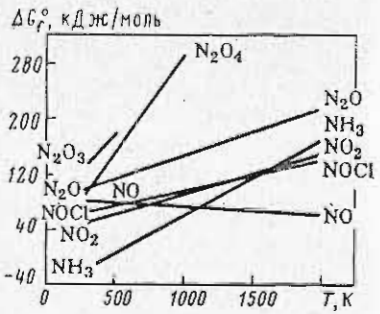
$$4HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$$

а также по реакциям окисления нитрата серебра хлором и оксида азота(III) озоном:

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 \longrightarrow 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

$$N_2O_3(к) + 2O_3 \longrightarrow N_2O_5(к) + 2O_2$$

Рис. 3.40. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса образования некоторых соединений азота от температуры




$N_2O_5$ – кристаллическое вещество, возгоняется при 32 °С. При комнатной температуре $N_2O_5$ постепенно разлагается на $NO_2$ и $O_2$. Строение $N_2O_5$ рассмотрено в разд. 2.5.

$N_2O_5$ – сильный окислитель. При взаимодействии с водой образует азотную кислоту:

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

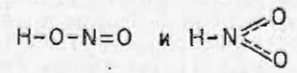
Для всех оксидов азота $\Delta G_f^\circ > 0$ (рис. 3.40). Только образование NO из простых веществ сопровождается увеличением энтропии (и то незначительным, $\Delta S^\circ = 4$ Дж/(моль·К), поэтому для NO энергия образования $\Delta G_f^\circ$ немного уменьшается с повышением температуры. Это единственный оксид азота, который можно получить взаимодействием простых веществ (при очень сильном нагревании). Зависимости, представленные на рис. 3.40, количественно характеризуют склонность кислородных соединений азота к разложению.

Большое значение в химии и технологии имеют кислородсодержащие кислоты азота – азотистая $HNO_2$ и азотная $HNO_3$ и их соли.

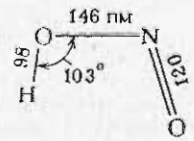
Азотистая кислота $HNO_2$ известна только в разбавленном водном растворе и в газовой фазе:

$$NO(г) + NO_2(г) + H_2O(г \text{ или } ж) \longrightarrow 2HNO_2(г \text{ или } р)$$

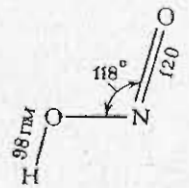
Молекула $HNO_2$ вероятно существует в двух таутомерных формах:




Для первой формы возможны две конфигурации:




*цис*




*транс*

Вторая структура несколько устойчивее. Действительно, если для *цис*-$HNO_2$(г) $\Delta G_f^\circ = -42{,}59$ кДж/моль, то для *транс*-$HNO_2$(г) $\Delta G_f^\circ = -44{,}65$ кДж/моль.

Азотистую кислоту получают в растворе либо взаимодействием ее солей с кислотами, либо по реакции, указанной выше.

$HNO_2$ – кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$). Наряду с кислотной диссоциацией в незначительной степени происходит диссоциация ее с образованием ионов $NO^+$ и $OH^-$, усиливающаяся в очень кислых растворах. Подтверждением основной функции $HNO_2$ служит возможность образования производных нитрозила $(NO^+)X^-$ (см. выше).

Азотистая кислота, в которой азот имеет промежуточную степень окисления +3, может быть как восстановителем, так и окислителем. Сильные окислители переводят $NO_2^-$ в $NO_3^-$:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Сильные восстановители обычно восстанавливают $HNO_2$ до NO:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2NO + K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

Происходит также процесс диспропорционирования

$$3HNO_2(р) \rightleftarrows HNO_3(р) + 2NO(г) + H_2O(ж)$$

Реакции способствует нагревание и действие сильных кислот.

Соли азотистой кислоты – нитриты – можно получать действием $N_2O_3$ на гидроксиды металлов или восстановлением нитратов, например:

$$NaNO_3 + Pb \longrightarrow PbO + NaNO_2$$

Эта реакция происходит при сплавлении нитрата и свинца. Из полученной смеси $NaNO_2$ извлекают растворением в воде. В промышленности для получения $NaNO_2$ используют реакцию нитрозных газов (смесь $NO_2$ и NO) с гидроксидом натрия:

$$NO_2 + NO + 2NaOH \longrightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$

Нитриты устойчивее $HNO_2$ (в молекуле кислоты очень малый ион $H^+$, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода, он ослабляет связь N–O). Нитриты щелочных металлов плавятся без разложения. Другие нитриты при нагревании разлагаются на оксид металла, NO и $NO_2$. Нитриты щелочных металлов разлагаются выше температуры их плавления, образуя оксиды или пероксиды металлов, NO и $O_2$ (так как при высоких температурах $NO_2$ распадается на NO и $O_2$). Нитриты, так же как и $HNO_2$, обладают окислительной и восстановительной активностью. В растворах они постепенно окисляются, переходя в нитраты.

Азотная кислота $HNO_3$ – важнейший продукт химической промышленности. Ее производство состоит из стадий каталитического окисления $NH_3$ до NO, последующего окисления NO кислородом воздуха до $NO_2$ и поглощения оксида $NO_2$ из смеси его с избытком воздуха водой (или разбавленной азотной кислотой). Происходят реакции, суммарно выражаемые уравнением

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4HNO_3$$

В результате получают ≈ 50%-ную азотную кислоту. Кислоту, содержащую 98% $HNO_3$, получают перегонкой 50%-ной $HNO_3$ с добавлением $H_2SO_4$ как водоотнимающего средства. В значительных количествах 98%-ную $HNO_3$ производят по реакции жидкого оксида $N_2O_4$, воды и кислорода под давлением 5 МПа. Безводную (100%-ную) $HNO_3$ можно получить вымораживанием 98%-ной кислоты.

Азотная кислота – бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. – 42 °С, т. кип. 83 °С. Высококонцентрированная $HNO_3$ имеет обычно бурую окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения

$$4HNO_3 \longrightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Так же распадается $HNO_3$ и при нагревании. Азотную кислоту можно перегонять (без разложения) только при пониженном давлении (указанная выше т. кип. при атмосферном давлении найдена экстраполяцией). С водой $HNO_3$ образует азеотропную смесь*, содержащую 68,4% $HNO_3$ и кипящую при 121,9 °С (при 101 кПа).

---

* *Азеотропными* называют жидкие смеси, состав пара над которыми такой же, как состав жидкости (при определенном давлении пара). Азеотропную смесь нельзя разделить перегонкой, она перегоняется как индивидуальное вещество. Это свойство не сохраняется при изменении давления (а, следовательно, и температуры перегонки).

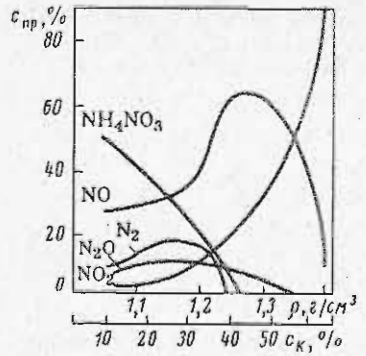



Рис. 3.41. Зависимость содержания $c_{пр}$ различных продуктов восстановления железом $HNO_3$ от ее плотности $\rho$ (концентрации $c_к$)

Пары азотной кислоты сильно ядовиты и подобно оксидам азота имеют «замедленное действие». Попадание конц. $HNO_3$ на кожу приводит к тяжелым ожогам.

Строение молекулы $HNO_3$ рассмотрено в разд. 2.5. В твердом состоянии $HNO_3$ – гидроксид нитрония $(NO_2^+)(OH^-)$, $NO_2^+$ – нитроний-катион, или нитроил-ион.

Концентрированная $HNO_3$ – сильный окислитель. Из металлов в ней устойчивы лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta; металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr (а также нержавеющие стали) она «пассивирует» (по-видимому, в результате образования малорастворимой оксидной пленки). При окислении веществ азотной кислотой, как правило, получается смесь продуктов ее восстановления, состав которых зависит от природы восстановителя, температуры и концентрации кислоты (рис. 3.41). Обычно среди продуктов восстановления преобладают оксиды NO и $NO_2$. Активные металлы (Mg, Zn и др.) восстанавливают разбавленную $HNO_3$ до $NH_4NO_3$. Запись уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием $HNO_3$ обычно условна, указывают только один продукт восстановления, который образуется в большем количестве.

Смесь концентрированных кислот $HNO_3$ и HCl (1:3) называется царской водкой, она растворяет золото и платиновые металлы (Pd, Pt, Os, Ru). Реакцию с золотом обычно записывают так:

$$Au + HNO_3 + 3HCl \longrightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

В действительности при этом протекают и такие процессы:

$$AuCl_3 + HCl \longrightarrow H[AuCl_4]$$

$$6HCl + 2HNO_3 \longrightarrow 2NO + 3Cl_2 + 4H_2O$$

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl;\ AuCl_3 + NOCl \longrightarrow (NO)[AuCl_4]$$

Растворение золота и платиновых металлов в царской водке становится термодинамически возможным благодаря комплексообразованию, а большая скорость реакции обеспечивается наличием в растворе хлора и нитрозилхлорида, активно взаимодействующих с этими металлами. Указанные металлы растворяются в конц. $HNO_3$ и в присутствии других комплексообразователей, но процесс протекает очень медленно.

$HNO_3$ – сильная кислота. Ее соли – нитраты – получают действием $HNO_3$ на металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Их растворы обладают незначительными окислительными свойствами.

Цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты, а также нитриты до $NH_3$:

$$3KNO_3 + 8Al + 5KOH + 18H_2O \xrightarrow{t} 3NH_3 + 8K[Al(OH)_4]$$

$$KNO_2 + 2Al + KOH + 5H_2O \xrightarrow{t} NH_3 + 2K[Al(OH)_4]$$

При нагревании нитраты разлагаются, нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты:

$$2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$$

Соли других металлов образуют оксиды:

$$2Cd(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CdO + 4NO_2 + O_2$$



При разложении нитратов металлов, оксиды которых нестабильны, выделяется свободный металл:

$$2AgNO_3 \longrightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Иначе происходит разложение нитрата аммония $NH_4NO_3$. При сравнительно невысоких температурах эта соль разлагается на $N_2O$ и $H_2O$, а при высокой температуре и при взрыве (при детонации) образуются $N_2$, $O_2$ и $H_2O$ (в этих условиях оксид неустойчив):

$$2NH_4NO_3(к) = 2N_2(г) + 4H_2O(г) + O_2(г);\ \Delta H^\circ = -237\ кДж$$

Окислительная активность нитратов проявляется при нагревании. Так, сплавлением низших оксидов ряда *d*-элементов (Cr, Mn, Fe и др.) с нитратами можно получить соединения высших степеней окисления этих элементов (см. разд. 8.4 и 8.5).

6. Применение. Наибольшее количество азота идет на синтез аммиака, из которого затем получают азотную кислоту и многие другие химические продукты, в частности, азотные удобрения (соли аммония, нитраты, мочевина, аммиачная вода и др.). Очень много $NH_3$ и $HNO_3$ расходуется на синтез различных органических веществ.

Почти все используемые взрывчатые вещества представляют собой азотсодержащие вещества или смеси. В качестве детонатора обычно применяют азид свинца $Pb(N_3)_2$.

Азот – самый дешевый химически инертный газ, его используют при проведении органических и неорганических синтезов, требующих отсутствия кислорода. Жидкий азот применяют для поддержания низкой температуры.

Велика роль азота в металлургических процессах. Обычно его присутствие ухудшает свойства металлов, поэтому стремятся предотвратить взаимодействие металла с азотом или удалить из металла содержащийся в нем азот. В частности, при получении высококачественных сталей азот удаляют добавкой титана (в виде сплава с железом – ферротитана). Титан образует очень прочный нитрид, который переходит в шлак. Вместе с тем проводят азотирование поверхности стали, образовавшиеся нитриды железа значительно увеличивают твердость поверхностного слоя изделий.

Большое применение имеют азотсодержащие неорганические соединения. Их используют, в частности, в ракетах как окислители (некоторые и как топливо). Нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$ – одно из важнейших веществ в технологии получения урана. Концентрированный раствор $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ растворяет целлюлозу. При выдавливании полученного раствора через тончайшие отверстия в воду целлюлоза выделяется вновь, образуя искусственное волокно, из которого изготовляют штапельные ткани. Растворение в царской водке – первый этап переработки самородной платины.

Гидразин используют как антикоррозионный агент для удаления кислорода (вызывающего коррозию) из воды, питающей котлы электростанций, теплоцентралей и т. п., как восстановитель – «топливо» в топливных элементах (электрохимических генераторах).

## 7.5.2. Фосфор

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для фосфора характерны следующие степени окисления: −3 (фосфин $PH_3$), +1 (гипофосфит натрия $NaH_2PO_2$), +3 (трихлорид фосфора $PCl_3$, фосфористая кислота $H_3PO_3$), +5 [оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид $P_2O_5$, фосфорная кислота $H_3PO_4$ и ее соли $NaH_2PO_4$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, соли полифосфорных кислот $nP_2O_5 \cdot mH_2O$ – полифосфаты, пентахлорид фосфора $PCl_5$, оксид-трихлорид фосфора $POCl_3$].

2. Природные ресурсы. Содержание фосфора в земной коре составляет $9{,}3 \cdot 10^{-2}$%. Основными минералами фосфора являются фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ и апатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X = F, Cl, OH).

Фосфор – необходимый элемент для живых организмов. Кости человека состоят в основном из гидроксилапатита, эмаль зубов содержит гидроксилапатит с примесью фторапатита. Кроме того, фосфор входит в состав мышц, мозга и других тканей. Содержание фосфора в человеческом организме составляет около 1% от его массы.

3. Получение. Фосфор получают при нагревании в электрических печах фосфата кальция с углеродом (коксом) и оксидом кремния (песком):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} 2P(г) + 3CaSiO_3 + 5CO$$

Пары фосфора конденсируют под водой, при этом образуется белый фосфор.

4. Свойства. Известно 11 аллотропных форм фосфора; наиболее изучены белый (желтый), красный и черный фосфор.

Пар белого фосфора состоит из молекул $P_4$ (все другие формы фосфора при испарении также дают $P_4$); выше 800 °С молекулы $P_4$ распадаются на $P_2$. При быстром охлаждении паров фосфора получается белый фосфор. Это белое со слабым желтым оттенком кристаллическое вещество, т. пл. 44 °С, т. кип. 257 °С. Имеет своеобразный запах. Очень мягкий (мягче, чем воск). Белый фосфор легко окисляется и его хранят под водой и в темноте (на свету идет превращение в красный фосфор).

Белый фосфор – огнеопасное и чрезвычайно ядовитое вещество. Он легко загорается (возможно самовоспламенение), темп. воспламенения ≈ 40 °С. Его легко зажечь, дотронувшись до него пробиркой с горячей водой. Горение сопровождается разбрызгиванием, брызги горящего фосфора вызывают исключительно тяжелые ожоги кожи. Отравление белым фосфором может происходить и через кожу, так как фосфор растворим в жировой ткани. При постоянном воздействии малых количеств фосфора происходит хроническое отравление организма, сопровождающееся разрушением костей. Сильно ядовиты также соединения фосфора низких степеней окисления.

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, состоящую из тетраэдрических молекул $P_4$, $d(P–P) = 221$ пм. Такая структура обусловливает низкую температуру плавления, высокую летучесть, большую растворимость белого фосфора в неполярных растворителях (особенно $CS_2$) и высокую химическую активность, что объясняется значительной напряженностью связей (угол P–P–P очень мал).

Красный фосфор – темно-красное мелкокристаллическое малолетучее вещество. Нерастворим в органических растворителях. Это наиболее используемая форма фосфора. Его получают из белого фосфора длительным (≈ 50 ч) нагреванием без доступа воздуха в закрытом сосуде при 280–340 °С. Превращение ускоряют малые количества иода. Хотя для процесса перехода P (белый) ⟶ P (красный) $\Delta G^\circ = -12$ кДж, однако этот переход при комнатной температуре происходит очень медленно.

Красный фосфор не вполне однородный продукт, его свойства несколько зависят от условий получения. По-видимому, красный фосфор состоит главным образом из очень мелких кристаллов фиолетового фосфора, который можно получить в чистом виде кристаллизацией раствора фосфора в расплавленном свинце. При нагревании до 423 °С красный фосфор возгоняется, при охлаждении его пара образуется белый фосфор.

Красный фосфор почти не ядовит и менее огнеопасен, чем белый. Температура воспламенения ≈ 240 °С. Самовозгорание красного фосфора не происходит, однако зажечь его легко, и горение протекает очень бурно. С окислителями образует сильно взрывчатые смеси, поэтому работа с ним требует большой осторожности.

Наиболее устойчивой формой фосфора является черный фосфор. Он образуется из белого фосфора при ≈ 1,2 ГПа и 200 °С. Снижение давления до атмосферного не приводит к обратному переходу в белый фосфор. Черный фосфор получают также длительным нагреванием белого фосфора при 400 °С в присутствии катализатора – мельчайших капель ртути. Черный фосфор по



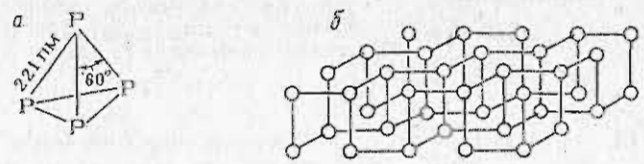
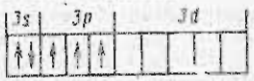



Рис. 3.42. Строение молекулы $P_4$ (*а*) и кристаллическая решетка черного фосфора (*б*)

внешнему виду и свойствам напоминает графит, жирный на ощупь, легко разделяется на чешуйки. Полупроводник. При комнатной температуре он ни в чем не растворяется. Химически малоактивен. Неядовит, температура его воспламенения равна 490 °С. Кристаллическая решетка черного фосфора состоит из «ребристых» слоев атомов, расстояние между которыми 368 пм (рис. 3.42).

Конфигурация внешних электронных оболочек невозбужденного атома фосфора $3s^2 3p^3$, ей отвечает заполнение орбиталей:




Фосфор является электронным аналогом азота, однако наличие во внешнем электронном слое атома свободных *d*-орбиталей обусловливает различие свойств соединений фосфора и азота. Это различие аналогично тому, которое наблюдается при переходе от углерода к кремнию, и связано с образованием донорно-акцепторных $\pi$-связей между атомами фосфора и донорами электронных пар, в частности, кислородом. Поэтому при переходе от N к P прочность связей Э–H вследствие увеличения размера атома снижается, а связи Э–O значительно упрочняются.

Образование донорно-акцепторных связей P–O подтверждают следующие данные:

$d(N–H) = 100{,}8$ пм  $d(N–O) \approx 126$ пм

$d(P–H) = 142$ пм  $d(P–O) \approx 146$ пм

Разность между длинами связей Э–O (20 пм) меньше, чем разность между длинами связей Э–H (41 пм) вследствие упрочнения связи P–O за счет донорно-акцепторного взаимодействия. При отсутствии такого взаимодействия связь P–O имела бы длину ≈ 176 пм. К аналогичным выводам приводят данные об эффективных зарядах:

$\overset{+0,7\ \ -0,7}{>N — O}$  $\overset{+0,4\ \ -0,4}{>P — O}$

Если бы не было донорно-акцепторных $\pi$-связей, то соотношение эффективных зарядов атомов азота и фосфора было бы обратным, так как азот более электроотрицателен, чем фосфор. Образование донорно-акцепторных связей объясняет интенсивное взаимодействие фосфора с кислородом, устойчивость и многообразие кислородсодержащих соединений фосфора.

Фосфор легко реагирует с галогенами, серой, многими металлами, растворяется в конц. $HNO_3$:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$

При сильном нагревании фосфор реагирует с водой:

$$2P + 8H_2O \xrightarrow{700\ ^\circ C} 2H_3PO_4 + 5H_2$$

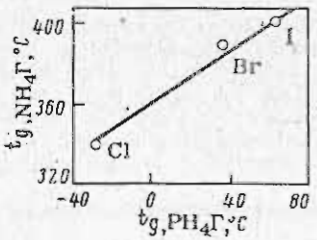



Рис. 3.43. Взаимосвязь между температурами диссоциации (при 101 кПа) галогенидов фосфония и аммония

Медленное окисление белого фосфора на воздухе (но не в чистом кислороде) сопровождается свечением – хемилюминесценцией, свечение наблюдается также при окислении некоторых соединений фосфора ($PH_3$ и др.).

**5. Соединения.** В отличие от азота фосфор не реагирует с водородом. Фосфин $PH_3$ получают гидролизом фосфида кальция

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

или нагреванием белого фосфора с концентрированным раствором щелочи, при этом происходит реакция диспропорционирования:

$$P_4^0 + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow P^{-3}H_3 + 3NaH_2P^{+}O_2$$

Фосфин – газ с неприятным запахом (гнилой рыбы), т. пл. $-133$ °С, т. кип. $-88$ °С. Мало растворим в воде и в отличие от $NH_3$ не реагирует с ней. Очень ядовит.

С сильными кислотами $PH_3$ образует соли фосфония, аналогичные солям аммония, но значительно менее прочные. В воде они полностью гидролизуются. Параллелизм в изменении свойств $PH_4Г$ и $NH_4Г$ иллюстрирует рис. 3.43.

Фосфин – энергичный восстановитель. На воздухе он окисляется, конечный продукт окисления – фосфорная кислота $H_3PO_4$.

Дифосфин $P_2H_4$ (аналог гидразина) – жидкость, т. пл. $-99$ °С, т. кип. 63 °С. На воздухе самовоспламеняется. В отличие от гидразина $P_2H_4$ не образует прочных аддуктов с кислотами Льюиса. Дифосфин образуется в качестве побочного продукта при получении $PH_3$ гидролизом фосфидов.

При недостатке воздуха или медленном окислении белого фосфора получают оксид фосфора(III), или фосфористый ангидрид $P_4O_6$, а при избытке воздуха или в кислороде – оксид фосфора(V), или фосфорный ангидрид $P_4O_{10}$. Окисление $P_4$ кислородом протекает только в определенном интервале концентраций $O_2$, который зависит от ряда факторов, в частности, от температуры; это связано с цепным механизмом процесса. Оксид $P_4O_{10}$ образуется также при нагревании других форм фосфора в избытке кислорода.

Строение молекул $P_4O_6$ и $P_4O_{10}$ показано на рис. 3.44. В структуре этих оксидов сохраняется тетраэдрическое расположение атомов фосфора, характерное для $P_4$, вероятно, поэтому белый фосфор очень легко окисляется. Структура $P_4O_{10}$ аналогична структуре соединений $Si^{+4}$ (см. разд. 7.4.2): вокруг каждого атома P расположены четыре атома O, и смежные тетраэдры смыкаются вершинами. Тетраэдрическое окружение атома фосфора другими атомами реализуется также в большинстве других кислородсодержащих соединений. В этом проявляется отличие фосфора от азота и сходство фосфора с кремнием.

Оксид фосфора(III) $P_4O_6$ – белое кристаллическое вещество, т. пл. 24 °С, т. кип. 175 °С. При нагревании распадается

$$P_4O_6 \xrightarrow{250\ °C} (P_2O_4)n + P(\text{красный});\ n = 2\text{–}6$$

Оксид фосфора(V) $P_4O_{10}$ – белый порошок, очень гигроскопичный, превосходит по интенсивности осушающего действия все известные вещества. Известно несколько форм этого оксида. α-Модификация состоит из отдельных молекул $P_4O_{10}$. Возгоняется при 359 °С. При ее нагревании получается более



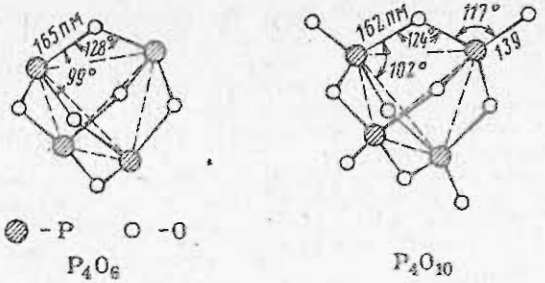
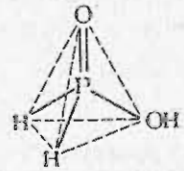



Рис. 3.44. Строение молекул $P_4O_6$ и $P_4O_{10}$

плотная полимерная β-модификация, состоящая из слоев тетраэдров ($PO_4$), содержащих циклы из 10 таких тетраэдров. При длительном нагревании этой модификации образуется еще более плотная γ-модификация, имеющая трехмерную структуру с циклами из 6 тетраэдров ($PO_4$). Формулу фосфорного ангидрида часто записывают $P_2O_5$, поскольку невозможно кратко указать молекулярный состав разных форм.

Известно много кислородсодержащих кислот фосфора. Их можно разделить на две группы: кислоты, где степень окисления фосфора меньше +5 (они содержат связи P–H или P–P) и кислоты, содержащие $P^{+5}$ (они не имеют связей P–H и P–P). Кислоты, содержащие низкие степени окисления фосфора, обычно легко окисляются кислородом.

Фосфорноватистая, или гипофосфористая кислота $H_3PO_2$, не имеющая ангидрида, – довольно сильная одноосновная кислота ($K = 8{,}5 \cdot 10^{-2}$). Строение молекулы $H_3PO_2$ таково:




Фосфорноватистую кислоту получают по реакции:

$$2P_4(\text{белый}) + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \longrightarrow 2PH_3 + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_2$$

Соли фосфорноватистой кислоты – гипофосфиты – обычно хорошо растворимы в воде. Гипофосфиты и $H_3PO_2$ – энергичные восстановители (особенно в кислой среде). Их практически ценной особенностью является способность восстанавливать растворенные соли некоторых металлов (Ni, Cu и др.) до свободного металла. Сама кислота $H_3PO_2$ при этом окисляется до фосфористой кислоты $H_3PO_3$

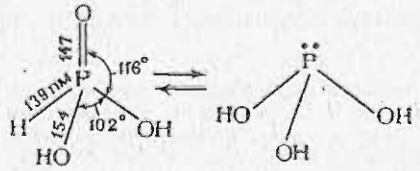
$$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2H_2O \longrightarrow Ni^0 + 2H_2PO_3^- + H_2 + 2H^+$$

С помощью таких реакций можно получать прочные металлические покрытия. Для этого покрываемую поверхность сначала активируют, обрабатывая ее растворами $PdCl_2$ и $SnCl_2$. Микроскопические частицы металлического палладия, выделившиеся в результате реакции

$$Pd^{2+} + Sn^{2+} \longrightarrow Pd^0 + Sn^{4+}$$

служат катализатором при восстановлении гипофосфитом. Металл осаждается на активированной поверхности в виде плотного блестящего слоя. Методом химического металлирования можно покрывать неэлектропроводные вещества (стекло, керамику, пластмассы), для которых неприменимы электрохимические методы. При необходимости полученное покрытие можно усилить электроосаждением того же самого или другого металла. При покрытии металлической поверхности активация не требуется.

Ортофосфористая, или просто фосфористая кислота $H_3PO_3$ образуется при взаимодействии $P_4O_6$ с холодной водой* или же при гидролизе $PCl_3$. Это кристаллическое вещество, т. пл. 74 °С. Является двухосновной кислотой средней силы: $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$. Для $H_3PO_3$ возможно таутомерное равновесие:

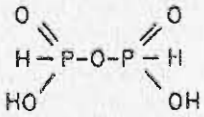



которое в водном растворе практически полностью сдвинуто влево. Для обеих форм получены органические производные. При нагревании $H_3PO_3$ диспропорционирует:

$$4H_3PO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

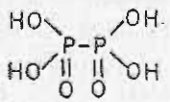
Большинство солей фосфористой кислоты – фосфитов – мало растворимо в воде. Известны одно- и двузамещенные фосфиты. Фосфористая кислота и ее соли – сильные восстановители. Однако активные металлы в кислом растворе восстанавливают $H_3PO_3$ до $PH_3$.

Известны и другие кислородсодержащие кислоты фосфора и их соли со связью P–H. Это пирофосфористая кислота $H_4P_2O_5$, имеющая строение




Получены также соли полиметафосфористых кислот $(HPO_2)n$.

Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$ имеет строение




Это четырехосновная кислота средней силы ($K_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$). Ангидрид ее неизвестен. (Известно соединение $P_2^{+4}O_4$, но оно при взаимодействии с водой дает $H_3P^{+3}O_3$ и $H_3P^{+5}O_4$, т. е. диспропорционирует подобно $N_2^{+4}O_4$.)

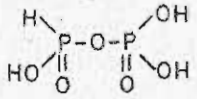
Фосфорноватая кислота образуется (наряду с другими кислотами фосфора) при медленном окислении белого фосфора во влажном воздухе. Соль ее гипофосфат натрия $Na_2H_2P_2O_6$ получают действием концентрированного раствора NaOH, содержащего $H_2O_2$, на красный фосфор. Свободную кислоту выделяют в виде $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ действием $H_2SO_4$ на ее бариевую соль. При хранении $H_4P_2O_6$ постепенно разлагается. При нагревании ее растворов она диспропорционирует:

$$H_4P_2O_6 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$$

* С горячей водой образуется смесь $P_4$, $PH_3$ и $H_3PO_4$.



Восстановительные свойства $H_4P_2O_6$ выражены слабо, она окисляется (до фосфорной кислоты $H_3PO_4$) лишь под действием очень сильных окислителей, например $KMnO_4$. Фосфорноватая кислота при хранении постепенно превращается в трехосновную фосфористофосфорную, которая имеет такой же состав $H_4P_2O_6$, но отличается строением



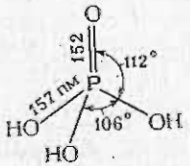

Эту изополикислоту получают по реакции

$$PCl_3 + 2H_2O + H_3PO_4 \longrightarrow 3HCl + H_4P_2O_6$$

Соли данной кислоты называют фосфитофосфатами.

Далее рассмотрим кислоты фосфора, не содержащие связи P–H и P–P, а имеющие только связи P–O. В этих кислотах фосфор имеет высшую степень окисления +5. Из них наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная и полифосфорные кислоты. Общая формула этих кислот $nP_2O_5 \cdot mH_2O$. По структуре полифосфорные кислоты подразделяются на цепочечные и кольцевые.

Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ (ее часто называют просто фосфорной кислотой) имеет следующее строение:




Это твердое вещество, т. пл. 42 °С. Обычно применяют ≈ 80%-ный раствор $H_3PO_4$. Фосфорную кислоту получают из фосфорита:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

или взаимодействием с водой оксида $P_2O_5$, полученного сжиганием фосфора:

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

(с водой реакция идет очень бурно, поэтому $P_2O_5$ обрабатывают нагретым до 200 °С концентрированным раствором $H_3PO_4$).

Расплавленная $H_3PO_4$ и ее концентрированные растворы обладают большой вязкостью, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей

$$P{-}O \cdots H{-}O{-}P \text{ и } P{-}O \cdots H{-}OH$$

$H_3PO_4$ – трехосновная кислота средней силы. При взаимодействии с очень сильной кислотой, например $HClO_4$, фосфорная кислота проявляет признаки амфотерности – образуются соли фосфорила, например $[P(OH)_4](ClO_4)$.

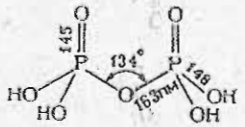
Фосфорная кислота образует одно-, двух- и трехзамещенные соли.

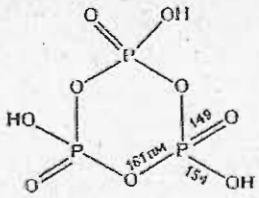
Дигидрофосфаты (однозамещенные фосфаты) имеют кислую реакцию, гидрофосфаты (двузамещенные фосфаты) – слабощелочную, средние (трехзамещенные фосфаты, или просто фосфаты) – щелочную. Так, pH 1%-ных растворов $NaH_2PO_4$, $Na_2HPO_4$ и $Na_3PO_4$ соответственно составляют 4,6; 8,9 и 12,1. Дигидрофосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все гидрофосфаты и фосфаты растворимы мало. Прокаливание солей приводит к следующим превращениям:

$$NaH_2PO_4 \longrightarrow NaPO_3 + H_2O$$
$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Фосфаты при прокаливании не разлагаются, исключение составляет $(NH_4)_3PO_4$.

Из полифосфорных кислот чаще приходится иметь дело с дифосфорной (пирофосфорной) кислотой $H_4P_2O_7$ и полиметафосфорными кислотами $(HPO_3)n$ (где $n \geq 3$), состоящими из циклов,:



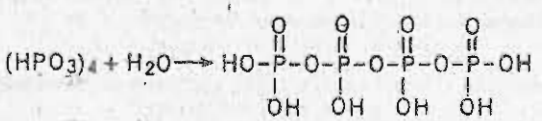

Последних известно несколько, их часто обозначают общим названием «метафосфорная кислота» и записывают формулу $HPO_3$. Полифосфорные кислоты легко образуют стекловидные фазы.

Дифосфорная кислота сильнее ортофосфорной, для $H_4P_2O_7$ $K_1 \approx 0{,}14$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-6}$, $K_4 = 6 \cdot 10^{-9}$. Для этой кислоты известны кислые $M^{I}H_2P_2O_7$ и средние $M^{I}_4P_2O_7$ соли. Первые хорошо растворимы в воде, вторые – мало растворимы.

Полифосфорные кислоты в водном растворе постепенно присоединяют воду и превращаются в фосфорную кислоту, однако при комнатной температуре эти реакции идут очень медленно (месяцы). Обратные процессы протекают при обезвоживании $H_3PO_4$:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{260\ ^\circ C} H_4P_2O_7 \xrightarrow{300\ ^\circ C} (HPO_3)_n$$

Триметафосфорная и тетраметафосфорная кислоты и т. д., образующиеся при обезвоживании $H_4P_2O_7$ или при взаимодействии $P_4O_{10}$ с малым количеством воды. Это кристаллические, хорошо растворимые в воде кислоты средней силы. При гидратации кислоты $(HPO_3)_4$ образуется тетрафосфорная кислота:




При сильном нагревании метафосфатов происходит последовательный переход с отщеплением $P_4O_{10}$ (превращения, обратные превращениям фосфорных кислот при нагревании с потерей $H_2O$):

$$\text{метафосфат} \longrightarrow \text{пирофосфат} \longrightarrow \text{ортофосфат}$$

Известно много других полифосфатов, которым отвечают кислоты различной степени полимеризации (до $n = 90$ и более). Полифосфаты образуются при нагревании гидрофосфатов и их смесей, например:

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

$$2NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_6P_4O_{13} + 3H_2O$$

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{200\ ^\circ C} Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{250\ ^\circ C} (NaPO_3)_n \xrightarrow{525\ ^\circ C}$$

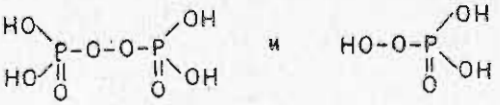
$$\longrightarrow (NaPO_3)_3 \xrightarrow{650\ ^\circ C} (NaPO_3)_6$$

Для получения полифосфатов с анионами, состоящими из цепей тетраэдров $PO_4$, соединенных вершинами, используют также реакцию щелочи с полиметафосфатами, например:

$$Na_4P_4O_{12} + 2NaOH \xrightarrow{40\ ^\circ C} Na_6P_4O_{13} + H_2O$$



Известны две пероксокислоты: пероксомонофосфорная кислота $H_3PO_5$ и пероксодифосфорная кислота $H_4P_2O_8$, имеющие строение




Они образуются при взаимодействии $P_4O_{10}$ или $(HPO_3)_n$ с пероксидом водорода $H_2O_2$. Получаемая анодным окислением гидрофосфата калия $K_2HPO_4$ соль $K_4P_2O_8$ довольно устойчива, она разлагается на дифосфат $K_4P_2O_7$ и $O_2$ лишь при 340 °C.

Фосфорные кислоты можно отличить друг от друга по их реакции с $AgNO_3$, сопровождающейся выпадением осадков: $Ag_3PO_4$ – желтый осадок, $Ag_4P_2O_7$ и $AgPO_3$ – белые осадки. Кроме того, $H_3PO_4$ и $H_4P_2O_7$ не свертывают яичный белок, а $(HPO_4)_n$ свертывает его. Аналитической реакцией на ион $PO_4^{3-}$ является образование ярко-желтого осадка молибденофосфата аммония:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O + 21NH_4NO_3 + 6H_2O$$

Для количественного определения $PO_4^{3-}$ осаждают фосфат магния и аммония $NH_4MgPO_4$ действием «магнезиальной смеси» – раствора, содержащего $MgCl_2$, $NH_4OH$ и $NH_4Cl$; $NH_4Cl$ необходим для того, чтобы не выпадал осадок $Mg(OH)_2$.

Фосфор очень активно взаимодействует с галогенами. При избытке фосфора образуются тригалогениды фосфора $PГ_3$, при избытке галогенов – пентагалогениды фосфора $PГ_5$. Иодид $PI_5$ не образуется, сказываются пространственные затруднения. Соединения $PГ_3$ и $PГ_5$ являются галогенангидридами соответствующих кислот:

$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Вторая реакция протекает в две стадии, в первой из которых образуется оксид-хлорид фосфора:

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2HCl$$

Гидролиз галогенидов фосфора и $POCl_3$ необратим. Оксид-хлорид фосфора $POCl_3$ получают также взаимодействием $PCl_5$ с $P_4O_{10}$.

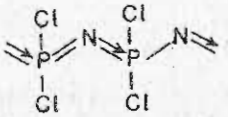
Решетка пентахлорида $PCl_5$ состоит из тетраэдрического иона $[PCl_4]^+$ и октаэдрического иона $[PCl_6]^-$. Галогениды $PГ_3$ имеют пирамидальное строение, $POГ_3$ – тетраэдрическое, $PГ_5$(г) – треугольная бипирамида, ионы $PГ_6^-$ – октаэдрические.

Трихлорид фосфора $PCl_3$ – бесцветная жидкость, т. пл. –90 °C, т. кип. 75 °C, пентахлорид фосфора $PCl_5$ – белые кристаллы, т. пл. 159 °C (возгоняются), оксид-хлорид фосфора $POCl_3$ – бесцветная жидкость, т. пл. 1 °C, т. кип. 107 °C. Эти соединения часто используют в препаративной химии, особенно в органических синтезах. Пентахлорид $PCl_5$ и оксид-хлорид $POCl_3$ легко отщепляют хлор и являются удобными хлорирующими агентами. Указанные вещества обладают удушливым запахом и ядовиты.

При нагревании $PCl_5$ и $NH_4Cl$ происходит реакция

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \longrightarrow (PNCl_2)_n + 4nHCl$$

Образовавшийся полимер фосфонитрилхлорида $(PNCl_2)_n$ состоит из цепей атомов



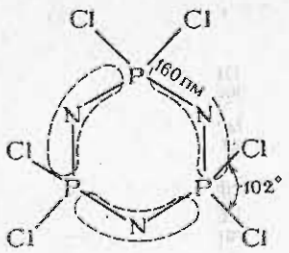


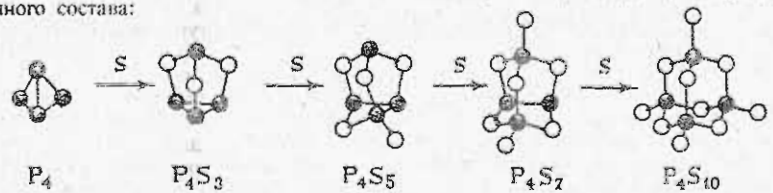

Рис. 3.45. Строение молекулы циклического фосфонитрилхлорида

Наличие донорно-акцепторной связи (она обозначена стрелкой) подтверждается тем фактом, что данное вещество не образует аддукт с $BF_3$, следовательно, атом азота не имеет неподеленной электронной пары.

$(PNCl_2)_n$ – прозрачное эластичное вещество, так называемый «неорганический каучук». Выдерживает нагревание выше 200 °С. К сожалению, фосфонитрилхлорид сравнительно легко гидролизуется, это затрудняет его практическое использование. Заменой атомов Cl на органические радикалы можно получить водоустойчивые полимеры.

При нагревании данного полимера выше 300 °С образуется жидкий циклический трифосфонитрилхлорид $P_3N_3Cl_6$ (рис. 3.45). Пунктиром схематично показаны электронные облака трехцентровых $\pi$-МО, образующихся из $d$-орбиталей атомов фосфора и $p$-орбиталей атомов азота. Против полной делокализации электронов свидетельствуют наблюдаемые в ультрафиолетовой области спектры электронных переходов полимерных циклических фосфонитрилхлоридов. Эти спектры не похожи на спектры ароматических систем и мало отличаются для различных циклических структур, состоящих из атомов P и N. Известно много производных $P_3N_3Cl_6$, получаемых заменой атомов хлора на органические и неорганические радикалы.

При слабом нагревании фосфор активно взаимодействует с серой. В зависимости от соотношения количеств P и S образуются сульфиды фосфора различного состава:




Это желтые кристаллические вещества. Они легко воспламеняются и сгорают с образованием $SO_2$ и $P_4O_{10}$. Необратимо гидролизуются, давая $H_2S$ и кислоты фосфора.

При сильном нагревании фосфор взаимодействует с металлами, в результате получаются фосфиды. Наиболее активные металлы образуют солеподобные фосфиды, которые реагируют с водой с образованием фосфина и гидроксида металла. Многие фосфиды $d$-элементов имеют нестехиометрический состав, они обычно не разлагаются водой, являются полупроводниками.

6. Применение. Элементный фосфор используется для получения $P_4O_{10}$, $H_3PO_4$ в органических синтезах, в спичечном производстве (небольшое количество красного фосфора наносится на боковую поверхность спичечной коробки). Фосфор входит в состав ряда металлических сплавов (фосфористые чугуны, бронзы и др.).

Фосфорный ангидрид $P_4O_{10}$ – наиболее эффективный химический осушитель, он позволяет понизить парциальное давление $H_2O$ в газовых смесях до $\approx 10^{-3}$ Па.

Наибольшее количество соединений фосфора идет на производство удобрений. В качестве удобрения используют измельченный фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфоритная мука) и другие фосфаты и содержащие их смеси, получаемые по реакциям:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 2H_2O(г) \xrightarrow{t} \underset{\text{обесфторенный фосфат}}{3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2} + 2HF(г)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{простой суперфосфат}}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \longrightarrow \underset{\text{двойной суперфосфат}}{3Ca(H_2PO_4)_2}$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2H_3PO_4 \longrightarrow \underset{\text{суперфосфат обогащенный}}{2Ca(H_2PO_4)_2} + CaSO_4$$

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{преципитат}}{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}$$

$$\left.\begin{array}{l} H_3PO_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4H_2PO_4 \\ H_3PO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 \end{array}\right\} \text{аммофосы}$$

Применяют также нитрофоску, получаемую сплавлением $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4NO_3$ и KCl или $K_2SO_4$, фосфатный шлак и некоторые другие фосфорные удобрения. Необходимость химической переработки природного соединения фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$ обусловлена его малой растворимостью в воде. Фосфоритная мука имеет лишь ограниченное применение (используется для удобрения кислых почв). Наиболее дешевое удобрение – суперфосфат. Однако он содержит балласт $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. По другой технологии получают $H_3PO_4$, двойной суперфосфат и отход $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$.

Фосфаты, полифосфаты и пероксофосфаты щелочных металлов входят в состав моющих средств. Полифосфаты используют как умягчители воды: с ионами $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ образуются хелатные комплексы и это препятствует появлению накипи. Полифосфаты являются хорошими ингибиторами коррозии металлов.

Дифосфаты входят в состав многих электролитов для получения гальванических покрытий. Их благоприятное действие на структуру получаемых осадков связано с прочным комплексообразованием, обусловленным хелатным эффектом (при электроосаждении металлов, как правило, желательно иметь малую концентрацию несвязанных ионов металла при большом общем содержании соединений металла в растворе).

Хлориды фосфора, $POCl_3$ и фосфин $PH_3$ применяют для синтеза различных фосфорорганических соединений, которые обладают биологической активностью и поэтому используются как лекарственные препараты и как средства для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

## 7.5.3. Мышьяк, сурьма, висмут

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Мышьяк в соединениях проявляет следующие степени окисления: –3 (арсин $AsH_3$, арсенид галлия GaAs), +3 ($As_2O_3$, $AsCl_3$, соли мышьяковистой кислоты $HAsO_2$, в частности, $NaAsO_2$, сульфид $As_2S_3$) и +5 (соли мышьяковой кислоты $H_3AsO_4$, в частности, $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$). Для сурьмы наиболее характерны степени окисления +3 ($SbCl_3$, $Sb_2S_3$) и +5 ($Sb_2O_5$, $SbCl_5$, $Na[Sb(OH)_6]$), а для висмута +3 [соли $Bi^{3+}$, в частности $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$].

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет As $5 \cdot 10^{-4}$%, Sb $5 \cdot 10^{-5}$%, Bi $2 \cdot 10^{-5}$%. Сурьма и висмут встречаются в свободном состоянии (хотя и очень редко). Основной минерал мышьяка – арсенопирит FeAsS, кроме того, мышьяк образует минералы реальгар $As_4S_4$ и аурипигмент $As_2S_3$. Сурьма и висмут обычно также встречаются в виде сульфидов: антимонита (сурьмяный блеск) $Sb_2S_3$ и бисмутинита (висмутовый блеск) $Bi_2S_3$. Характерным минералом висмута является также бисмит (висмутовая охра) $Bi_2O_3$.

3. Получение. Мышьяк получают термическим разложением арсенопирита или восстановлением его оксида, образующегося в результате обжига сернистой руды:

$$FeAsS \xrightarrow{t} FeS + As\uparrow$$

$$As_2O_3 + 3C \xrightarrow{t} 2As\uparrow + 3CO$$

Для проведения второй реакции обычно используют оксид $As_2O_3$, образующийся при окислительном обжиге полиметаллических руд, которые всегда содержат мышьяк.

Сурьму (и висмут) получают сплавлением сульфида с железом:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \xrightarrow{t} 2Sb + 3FeS$$

или последовательным проведением процессов:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 \xrightarrow{t} Sb_2O_4 + 3SO_2$$

$$Sb_2O_4 + 4C \xrightarrow{t} 2Sb + 4CO$$

Большую часть висмута получают переработкой отходов производства свинца и меди (из анодных шламов, образующихся при рафинировании этих металлов, пылей и возгонов, выделяющихся при их выплавке).

Приведенные уравнения реакций отражают лишь основу производства мышьяка, сурьмы и висмута. В действительности производственные процессы значительно сложнее. В качестве примера рассмотрим промышленное получение сурьмы из ее руд. В рудах содержится от 1 до 60% Sb; бедные руды (<10% Sb) перед переработкой обогащают. Руду или концентрат перерабатывают либо пирометаллургическим способом, заключающимся во взаимодействии при высокой температуре расплава концентрата с чугуном или стальной стружкой, или гидрометаллургическим способом, т. е. обработкой руды или концентрата водным раствором $Na_2S$ (120 г/л) и NaOH (30%-ный раствор):

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3SbS_3$$

$$Sb_2O_3 + 3Na_2S \longrightarrow Na_3SbS_3 + Na_3SbO_3$$

Из полученного раствора металл выделяют электролизом. Черновую сурьму подвергают рафинированию, для этого ее снова плавят, серу связывают железом, а мышьяк – $Na_2CO_3$ или $K_2CO_3$ (в присутствии $O_2$). Сурьму высокой чистоты (99,999% Sb) получают методом зонной плавки.

4. Свойства. Мышьяк и сурьма имеют ряд аллотропных модификаций. Наиболее устойчивы металлические формы серого (As) и серебристо-белого (Sb) цвета. Это хрупкие вещества, легко измельчаемые в ступке в порошок. Висмут – металл серебристо-белого цвета с едва заметным розовым оттенком. Он менее хрупок, чем сурьма, но и он легко разбивается при ударе молотка. Висмут – одно из немногих веществ, плотность которых в жидком состоянии больше, чем в твердом. Некоторые свойства элементных As, Sb и Bi указаны в табл. 3.5.

*Таблица 3.5. Некоторые свойства мышьяка, сурьмы и висмута*

| Элемент | Т.пл., °С | Т.кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| As | 817 (при 3,6 МПа) | 615 | 5,72 | 0,30 ($As^{3+}/As$) |
| Sb | 630,5 | 1635 | 6,69 | 0,20 ($Sb^{3+}/Sb$) |
| Bi | 271,3 | 1564 | 9,80 | 0,215 ($Bi^{3+}/Bi$) |



В парах мышьяка и сурьмы содержатся молекулы соответственно $As_4$ и $Sb_4$, для парообразного висмута характерны молекулы $Bi_2$.

Конфигурации внешних электронных оболочек атомов в основном состоянии: As $3d^{10}4s^24p^3$; Sb $4d^{10}5s^25p^3$; Bi $4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$.

Как и в других главных подгруппах периодической системы при переходе от элементов сверху вниз стабилизируется низшая степень окисления (+3), отвечающая вовлечению в химическую связь только *p*-электронов, что обусловлено относительным возрастанием разности энергий *s*- и *p*-состояний.

Для мышьяка примерно в одинаковой степени характерны степени окисления +5 и +3; сурьма в большинстве соединений проявляет степень окисления +3, но есть ряд соединений, содержащих $Sb^{+5}$ ($SbCl_5$, $Sb_2O_5$ и др.); для висмута известно много соединений $Bi^{+3}$ и наоборот, вещества, содержащие $Bi^{+5}$ малочисленны и, будучи очень сильными окислителями, легко превращаются в соединения $Bi^{+3}$.

Данная закономерность проявляется и во взаимодействии простых веществ с конц. $HNO_3$:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO$$

$$2Sb + 10HNO_3 \longrightarrow Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O$$

$$Bi + 6HNO_3 \longrightarrow Bi(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$

При переходе от мышьяка к висмуту химическая связь в их соединениях становится более ионной, причем это сильнее проявляется для элементов в степени окисления +3. Например, $AsCl_3$ – жидкость, $SbCl_3$ – легкоплавкое и летучее твердое вещество, $BiCl_3$ – типичная соль. В той же последовательности увеличиваются основные свойства оксидов и гидроксидов, причем, как обычно, соединения с низкой степенью окисления элемента менее кислотны.

Соединения As, Sb и Bi ядовиты. Особенно опасны соединения $As^{+3}$ и $AsH_3$.

5. Соединения. Непосредственно с водородом As, Sb, Bi не реагируют. Их водородные соединения – арсин, стибин, висмутин $EH_3$ получают действием кислот на соединения As, Sb, Bi с металлами, например:

$$Ca_3As_2 + 6HCl \longrightarrow 3CaCl_2 + 2AsH_3$$

Арсин и стибин образуются также при восстановлении соединений мышьяка и сурьмы в растворах активными металлами (обычно цинком в кислой среде):

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \longrightarrow AsH_3 + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

Кроме того, при взаимодействии Zn с HCl выделяется значительное количество $H_2$. Арсин образуется при наличии в растворе любого соединения мышьяка. На этом основана реакция Марша, используемая для обнаружения As.

Реакцию Марша проводят следующим образом. В исследуемый раствор вводят цинк и из капельной воронки приливают хлороводородную кислоту. Газовую смесь (арсин и водород) направляют в трубку с капиллярным сужением, которое нагревают. При этом арсин разлагается с образованием блестящего черного налета мышьяка – «мышьякового зеркала»:

$$2AsH_3 \xrightarrow{t} 2As + 3H_2$$

С помощью реакции Марша можно обнаружить $7 \cdot 10^{-7}$ г As. Аналогично реагируют соединения сурьмы, но «мышьяковое зеркало» можно отличить от «сурьмяного зеркала» действием сильных окислителей ($HNO_3$, NaClO): мышьяк растворяется с образованием $H_3AsO_4$, а сурьма переходит в белый осадок $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$.

$AsH_3$ и $SbH_3$ – газы с неприятным запахом, легко разлагаются. Чрезвычайно ядовиты. Мало растворимы в воде, и в отличие от $NH_3$ и $PH_3$ не образуют с кислотами солей. Арсин и стибин очень сильные восстановители.

$BiH_3$ (газ) еще менее стоек, чем $SbH_3$. Это соединение получается с очень малым выходом при взаимодействии $Mg_3Bi_2$ с HCl. Образование $BiH_3$

можно обнаружить по появлению «висмутового зеркала» в нагреваемом капилляре (аналогично реакции Марша).

При взаимодействии As, Sb и Bi с кислородом при нагревании образуются оксиды $Э_2O_3$. Это кристаллические вещества. Пары $As_2O_3$ и $Sb_2O_3$ состоят из молекул $As_4O_6$ и $Sb_4O_6$. При действии избытка кислорода на Sb или $Sb_2O_3$ при 400 °C образуется оксид $Sb_2O_4$, имеющий строение $(Sb^{+3}O)(Sb^{+5}O_3)$; при 1060 °C этот оксид разлагается на $Sb_2O_3$ и $O_2$.

Оксид $As_2O_3$ (мышьяковистый ангидрид) растворим в воде, при растворении образуется метамышьяковистая кислота $HAsO_2$, которая существует только в растворе, при испарении воды снова выделяется $As_2O_3$. Кристаллизация $As_2O_3$ из раствора сопровождается люминесценцией.

$HAsO_2$ — слабая кислота ($K = 6 \cdot 10^{-10}$). В ее растворе имеет место равновесие, сдвинутое влево

$$HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$$

Ортомышьяковистая кислота $H_3AsO_3$ в отличие от фосфористой $H_3PO_3$ не содержит связи As–H и имеет строение $As(OH)_3$. Мышьяковистые кислоты и их соли – арсениты – являются сильными восстановителями:

$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2HI$$

Метамышьяковистая кислота проявляет очень слабые признаки амфотерности. Так, кипячением ее с избытком конц. HCl можно полностью отогнать из раствора мышьяк в виде $AsCl_3$:

$$HAsO_2 + 3HCl \longrightarrow AsCl_3 + 2H_2O$$

Эту реакцию используют в химическом анализе для определения $As^{+3}$.

Из водных растворов обычно кристаллизуются метаарсениты, содержащие анионы $AsO_2^-$. Однако могут получаться и ортоарсениты, например, качественной реакцией на мышьяковистую кислоту и ее соли является осаждение желтого $Ag_3AsO_3$.

Оксиды $Sb_2O_3$ и $Bi_2O_3$ в воде нерастворимы. Осадки гидроксидов $Sb(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ получают, действуя щелочью на растворы солей.

Гидроксид сурьмы(III) имеет неопределенный состав, его формулу можно записать $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$ [часто условно пишут $Sb(OH)_3$]. В водной среде этот гидроксид постепенно превращается в $Sb_2O_3$. Гидроксид $Sb(OH)_3$ – амфотерное соединение:

$$Sb(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow SbCl_3 + 3H_2O$$

$$Sb(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3[Sb(OH)_6]$$

При сплавлении $Sb(OH)_3$ со щелочами образуются метаантимониты*:

$$Sb(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaSbO_2 + 2H_2O$$

Поскольку $Sb(OH)_3$ – очень слабое основание, соли $Sb^{3+}$ подвержены гидролизу. Гидролиз протекает с образованием нерастворимых оксосолей:

$$SbCl_3 + H_2O \longrightarrow SbOCl + 2HCl$$

Для $Bi(OH)_3$ характерны основные свойства. Это более сильное основание, чем $Sb(OH)_3$, он практически неамфотерен и лишь незначительно растворяется в очень концентрированных растворах щелочей. Соли $Bi^{3+}$ менее гидролизованы в растворах, чем соли $Sb^{3+}$. При гидролизе также образуются оксосоли:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \longrightarrow BiO(NO_3) + 2HNO_3$$

В щелочной среде соединения олова $Sn^{+2}$ восстанавливают $Bi(OH)_3$ до металла, выделяемого в виде черного осадка:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na[Sn(OH)_3] + 3NaOH \longrightarrow 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6]$$

---

* При образовании названий соединений сурьмы часто вместо «стибиум» используют «антимониум» – другое латинское название сурьмы.



Устойчивость оксидов $Э_2O_5$ уменьшается при переходе от As к Bi, $Bi_2O_5$ легко разлагается на $Bi_2O_3$ и $O_2$. В отличие от фосфора рассматриваемые элементы не образуют оксидов $Э_2O_5$ при окислении избытком кислорода.

Оксид $As_2O_5$ (мышьяковый ангидрид) может быть получен обезвоживанием при 120 °C мышьяковой кислоты $H_3AsO_4$, которая образуется при действии на $As_2O_3$ и As сильных окислителей, например азотной кислоты:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 4NO$$

$As_2O_5$ – стекловидное вещество, при нагревании до 500 °C разлагается на $As_2O_3$ и $O_2$. Сильно гигроскопичен: при взаимодействии с водой образуется мышьяковая кислота $H_3AsO_4$. В отличие от мышьяковистой кислоты эта кислота существует не только в растворе, но может быть выделена в чистом виде. Из растворов кристаллизуется $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Это трехосновная кислота средней силы ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$).

Соли $H_3AsO_4$ – арсенаты – похожи на фосфаты. Для приготовления растворов, содержащих $AsO_4^{3-}$, обычно используют соль $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$. Аналитическими реакциями на $AsO_4^{3-}$, как и на $PO_4^{3-}$, являются образование малорастворимых солей $(NH_4)MgAsO_4$ и $(NH_4)_3AsMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$. Кроме того, характерна практически нерастворимая соль $Ag_3AsO_4$ (ПР = $10^{-20}$), имеющая окраску «кофе с молоком».

Выпадающий при действии конц. $HNO_3$ на сурьму белый осадок гидратированного оксида $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ нерастворим в воде и является слабой кислотой. Нагреванием этого вещества с раствором KOH можно получить гексагидроксоантимонат калия $K[Sb(OH)_6]$. Соответствующая натриевая соль мало растворима в воде, ее образование является аналитической реакцией на $Na^+$.

В кислой среде $Sb_2O_5$ является сильным окислителем, например:

$$Sb_2O_5 + 10HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$$

Для получения производных $Bi^{+5}$ приходится прибегать к действию энергичных окислителей. Так, при действии хлора на $Bi(OH)_3$ в щелочной среде образуются висмутаты, например желтый $NaBiO_3$. Соединения $Bi^{+5}$ – сильные окислители (по окислительной способности превосходят соединения $Sb^{+5}$):

$$4MnSO_4 + 10KBiO_3 + 14H_2SO_4 \longrightarrow 4KMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

Оксид $Bi_2O_5$ (красно-коричневого цвета) можно получить взаимодействием $Bi_2O_3$ с $O_3$. Это очень нестойкое соединение, легко разлагается на $Bi_2O_3$ и $O_2$ при 100 °C.

Рассматриваемые элементные вещества As, Sb, Bi легко взаимодействуют с галогенами. Так, порошок сурьмы мгновенно сгорает в сосуде с хлором. Это обусловлено большим тепловым эффектом реакции (для $SbCl_5$ $\Delta H_f^\circ = -440$ кДж/моль) и летучестью $SbCl_5$, благодаря чему не образуется защитная пленка. Известны галогениды $ЭГ_3$ и $ЭГ_5$. Не все $ЭГ_5$ удается получить, изучены только $AsF_5$, $SbF_5$, $SbCl_5$ и $BiF_5$.

Трихлорид мышьяка $AsCl_3$ – бесцветная жидкость. Пентахлорид сурьмы $SbCl_5$ – желтая жидкость, сильно дымящая на воздухе вследствие присоединения воды и гидролиза. При $t > 140$ °C разлагается на $SbCl_3$ и $Cl_2$. Пентахлорид сурьмы – одна из наиболее активных кислот Льюиса.

$AsCl_3$ и $SbCl_5$ почти нацело гидролизуются:

$$AsCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows HAsO_2 + 3HCl$$

$$2SbCl_5 + (5 + x)H_2O \longrightarrow Sb_2O_5 \cdot xH_2O + 10HCl$$

Однако в отличие от $PCl_3$ трихлорид мышьяка гидролизуется обратимо, хотя равновесие сильно сдвинуто вправо.

Галогениды висмута $BiI_3$ – типичные соли. Темно-коричневый $BiI_3$ мало растворим в воде. С избытком KI образуют ярко-желтый растворимый комплекс $K[BiI_4]$. Это соединение используют для аналитического определения $Bi^{+3}$ (его окраска настолько интенсивна, что позволяет измерять концентрации $Bi^{+3}$ порядка $10^{-6}$ г/мл).

Кроме галогенидов, известно много других солей $Bi^{+3}$. В лабораторной практике обычно используют хорошо растворимый нитрат $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, образующий крупные кристаллы.

При взаимодействии элементных веществ As, Sb, Bi с серой образуются сульфиды $As_4S_3$, $As_4S_4$, $As_2S_3$, $As_2S_5$, $Sb_2S_3$, $Sb_2S_5$, $Bi_2S_3$. В химическом анализе для отделения $As^{+3}$, $As^{+5}$, $Sb^{+3}$, $Bi^{+3}$ от других катионов используют реакции, в результате которых осаждаются сульфиды:

$$2HAsO_2 + 3H_2S \xrightarrow{H^+} \underset{\text{желтый}}{As_2S_3}\downarrow + 4H_2O$$

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S \xrightarrow{H^+} \underset{\text{желтый}}{As_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$2SbCl_3 + 3Na_2S \longrightarrow \underset{\text{оранжевый}}{Sb_2S_3}\downarrow + 6NaCl$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S \longrightarrow \underset{\text{черный}}{Bi_2S_3}\downarrow + 6HNO_3$$

Осаждение $As_2S_3$ сероводородом следует вести при $pH < 7$, подкисление вызывает смещение равновесия диссоциации $As(OH)_3$, получающегося из $HAsO_2$, в направлении образования $As^{3+}$; еще большее подкисление необходимо для осаждения $As_2S_5$ по аналогичной реакции с $(As^{+5}O_4)^{3-}$, так как лишь значительный избыток кислоты смещает вправо равновесие:

$$(As^{+5}O_4)^{3-} + 8H^+ \rightleftarrows 4H_2O + As^{+5}$$

Наряду с осаждением $As_2S_5$ идет реакция, в результате которой осаждаются $As_2S_3$ и сера:

$$As^{+5} + H_2S \longrightarrow As^{+3} + 2H^+ + S$$

При нагревании аморфная оранжевая форма $Sb_2S_3$ превращается в кристаллическую черную форму, которая образуется также при взаимодействии элементных веществ Sb и S.

Все сульфиды As, Sb, Bi нерастворимы в воде и кислотах, не являющихся окислителями, но растворяются в концентрированных кислотах-окислителях:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

Сульфиды $As_2S_3$, $As_2S_5$, $Sb_2S_3$ (а также $SnS_2$), в отличие от прочих сульфидов, растворяются в растворе $(NH_4)_2S$ с образованием солей тиокислот:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3AsS_3$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3AsS_4$$
$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3SbS_3$$

Эти реакции используют в анализе для отделения As, Sb (и Sn) от других элементов. При подкислении растворов солей тиокислот выделяются свободные тиокислоты, которые легко разлагаются на соответствующие сульфиды металлов и $H_2S$.

Приведенные реакции образования солей тиокислот аналогичны взаимодействию основных оксидов с кислотными (роль $O^{-2}$ выполняет $S^{-2}$). Кислотный характер $As_2S_3$ и $Sb_2S_3$ проявляется также в процессах, идущих в растворах щелочей:

$$Э_2S_3 + 6KOH \longrightarrow K_2ЭO_3 + K_2ЭS_3 + 3H_2O$$

As, Sb, Bi образуют соединения со многими металлами. Только с наиболее активными из них получаются соединения, напоминающие соли. Например, $Mg_3As_2$ и $Ca_3As_2$ при действии кислот дают арсин. Арсениды и антимониды GaAs, GaSb, InAs, InSb – алмазоподобные по структуре полупроводники. Большинство других соединений представляют собой металлические фазы.



6. Применение. Мышьяк используют как добавку к некоторым сплавам. Соединения мышьяка применяют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений. Стекловидный сплав мышьяка с серой состава $AsS_{1,17} - AsS_{5,54}$ служит материалом для изготовления инфракрасной оптики. Многие соединения мышьяка и сурьмы используют в полупроводниковой технике, в частности, большое применение имеют кристаллы GaAs, InSb, InAs, AlSb и других соединений типа $A^{III}B^{V}$ (верхние индексы показывают номера групп периодической системы элементов). В полупроводниковых термоэлементах используют $Bi_2Te_3$, $Bi_2Se_3$, $Sb_2Te_3$.

Сурьма входит в состав многих сплавов. В частности, сурьма содержится в типографском сплаве (Pb + ≈15% Sb + ≈5% Sn), при отвердении этот сплав немного расширяется, хорошо заполняя форму, в подшипниковых сплавах – баббитах, в сплаве для изготовления решеток пластин свинцовых аккумуляторов (свинец с добавками сурьмы и мышьяка).

Висмут также входит в состав ряда сплавов, в том числе легкоплавких. Например, сплав Вуда (эвтектика в системе Sn–Bi–Pb–Cd) имеет т. пл. 75 °C. Такие сплавы используют для изготовления матриц, моделей и форм для литья пластмасс, для легкоплавких пробок в системах противопожарной сигнализации.

*Дополнение*

Азот

$w = -3$

Амиды. $NaNH_2$ – т. пл. 210 °C, т. кип. 400 °C; $Ba(NH_2)_2$ – т. пл. 280 °C; в ионе $NH_2^-$ $\angle HNH = 104°$, $d(N-H) = 103$ пм. Цианамид кальция Ca=N–C≡N получают по реакции

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{t} CaCN_2 + C$$

Его иногда используют для получения $NH_3$:

$$CaCN_2 + 3H_2O \xrightarrow{> 100\ ^\circ C} CaCO_3 + 2NH_3$$

Нитриды. Солеобразные: $Li_3N$ – красный, т. пл. 845 °C; $Mg_3N_2$ – разл. при 1500 °C; $Be_3N_2$ – т. пл. 2200 °C с разл. Ковалентные: BN (кубический) – реш. сфалерита, т. пл. 3000 °C (под давлением $N_2$), разл. при ≈ 2500 °C; $Si_3N_4$ – возг. при 1900 °C; AlN – разл. при 2200 °C; GaN – желтый; InN – черный; AlN, GaN, InN – реш. вюртцита. Металлоподобные: TiN – т. пл. 3200 °C; ZrN – т. пл. 2980 °C; NbN – т. пл. 2300 °C; CrN – т. пл. 1500 °C; $Fe_4N$(к).

$w = -1$

Хлорамин $NH_2Cl$(ж) – молекула пирамидальная, $\angle ClNH = 104°$, $\angle HNH = 99°$, $d(N-Cl) = 175$ пм, т. пл. – 60 °C, гидролизуется.

$w = 0$

Комплексы с молекулярным азотом. $[M^{+2}(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$ (M=Ru, Os) (см. разд. 8.7); $[M^0(N_2)(PR_3)_3]$ (M=Co, Ni); $[Os(N_2)(PR_3)_3Cl_2]$; $[Ti(N_2)(C_5H_5)_2]_2$; $[W(N_2)(PR_3)_4]$; в указанных комплексах группа N≡N : M линейна; $d(N-N) = 112-116$ пм; $[(NH_3)_5RuN]_2(BF_4)_4$(к) – группа $N_2$ служит «мостиком» между двумя атомами Ru, $d(N-N) = 125$ пм.

$w = +1$

Азотноватистая кислота $H_2N_2O_2$(к) – раств. в $H_2O$, $K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-12}$, очень слабый окислитель и восстановитель.

Гипонитриты. $Ag_2N_2O_2$(к) – желтый, не раств. в $H_2O$; $Na_2N_2O_2$(к) – разл. при 350 °C:

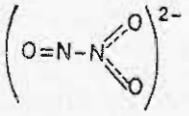
$$3Na_2N_2O_2 \longrightarrow 2Na_2O + 2NaNO_2 + 2N_2$$

Ион $[O-N=N-O]^{2-}$ – имеет зигзагообразное строение, $d(N-N) = 125$ пм, $d(N-O) = 141$ пм, $\angle NNO = 120°$.

Фторпроизводные. Дифторамин $NHF_2$ – молекула пирамидальная $d(N-F) = 140$ пм, $d(N-H) = 103$ пм, $\angle HNF = 100°$, $\angle FNF = 103°$, т. пл. – 116 °С, т. кип. – 23 °С, разл. при 200 °С; *транс*-дифтордиазин $N_2F_2$ – молекула F–N=N–F зигзагообразная, $d(N-N) = 125$ пм, $d(N-F) = 144$ пм, $\angle NNF = 115°$, т. пл. – 172 °С, т. кип. – 111 °С, *цис*-дифтордиазин, т. пл. – 196 °С, т. кип. – 106 °С.

$w = +2$

Гипонитрат натрия $Na_2N_2O_3 \cdot H_2O$(к) разл. при 310 °С, анион плоский, имеет строение



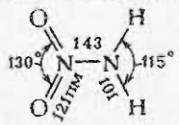
$w = +3$

Соли нитрозила. Содержат катион $(:N{\equiv}O:)^+$, $d(N-O) = 106$ пм. Это кристаллические, очень гигроскопичные вещества. Гидросульфат нитрозила $(NO)HSO_4$ («нитрозилсерная кислота») – т. пл. 73 °С; дисульфат нитрозила $(NO)_2S_2O_7$ – т. пл. 233 °С, т. кип. 360 °С; $(NO)[ЭF_4]$ (Э = B, Br); $(NO)_2[MCl_6]$ (M = Sn, Ti, Zr, Hf, Th, V); $(NO)[AlCl_4]$; $(NO)[MoF_6]$; $(NO)_2[XeF_8]$; $(NO)[M(NO_3)_3]$ (M = Cu, Mn); $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$; $(NO)[Fe(NO_3)_4]$.

$w = +5$

Соли нитроила (нитрония) $(NO_2)^+X^-$ ($X^- = PF_6^-$, $AsF_6^-$, $VF_6^-$, $HSO_4^-$, $HS_2O_7^-$, $MoF_7^-$, $ClO_4^-$). Содержат линейный катион $(O=N=O)^+$, электронный аналог молекулы $CO_2$, $d(N-O) = 110$ пм. Это кристаллические гигроскопичные вещества, очень сильные окислители.

Нитрамид, или амид нитроила $NO_2NH_2$ имеет строение




$\mu = 1{,}2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, раств. в $H_2O$, т. пл. 75 °С с разл.

Нитраты. $LiNO_3$ – т. пл. 261 °С, образует кристаллогидрат $LiNO_3 \cdot 3H_2O$; $NaNO_3$ – т. пл. 308 °С, разл. при 380 °С; $KNO_3$ – т. пл. 334 °С, разл. при 400 °С; $RbNO_3$ – т. пл. 310 °С; $CsNO_3$ – т. пл. 414 °С, $Ca(NO_3)_2$ – т. пл. 561 °С, образует кристаллогидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ba(NO_3)_2$ – т. пл. 592 °С; $Pb(NO_3)_2$ – т. пл. 208 °С, разл. при ≈ 200 °С. Безводные нитраты $Cu^{2+}$, $Be^{2+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Ti^{4+}$, $Sn^{4+}$ получают в среде безводного $N_2O_4$ (см. разд. 6.6); эти нитраты при нагревании возг., раств. в органических растворителях.

Фосфор

$w = -3$

Соли фосфония. $PH_4Cl$(к) – возг. при 28 °С; $PH_4Br$(к) – возг. при 38 °С; $PH_4I$(к) – возг. при 62 °С.

Фосфиды. Солеобразные: $Li_3P$, $Na_3P$, $Na_2P_5$, $K_2P_5$, $Rb_4P_6$, $Ca_3P_2$, $Mg_3P_2$, $Zn_3P_2$. Ковалентные: BP – разл. при $t > 2000$ °С, не раств. в кислотах и щелочах, AlP – разл. при 2000 °С, InP – разл. при 1070 °С, GaP – т. пл. 1467 °С; эти фосфиды имеют решетку сфалерита. Металлоподобные: $Ti_3P$, TiP, $Cr_3P$, CrP, $Fe_3P$, $Fe_2P$, FeP, $FeP_2$, UP, $U_3P_4$.



$w = +1$

Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты. $H_3PO_2$ – т. пл. 27 °С; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$; $KH_2PO_2$, $NH_4H_2PO_2$, $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$, $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_2)_2$, анион $H_2PO_2^-$ – искаженный тетраэдр, $d(P-O) = 152$ пм.

$w = +3$

Пирофосфористая кислота $H_4P_2O_5$ – т. пл. 38 °С, разл. при 130 °С. Фосфористая кислота и фосфиты. $H_3PO_3$ – т. пл. 74 °С, разл. при 200 °С; $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ – т. пл. 53 °С, разл. при 120 °С; $K_2HPO_3$ – мало раств. в $H_2O$; $MgHPO_3 \cdot 6H_2O$, $Ag_2HPO_3$, $CaHPO_3$.

$w = +4$

Фосфорноватая кислота и гипофосфаты. $H_4P_2O_6$ – т. пл. 73 °С с разл.; $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ – т. пл. 62 °С; $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$; $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$ – не раств. в $H_2O$; $Ca_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$, $Ba_2P_2O_6$.

$w = +5$

Полиметафосфаты. $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$; $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$; $Na_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ (стекл.), мало раств. в $H_2O$.

Дифосфаты. $Na_2H_2P_2O_7$ – разл. при 220 °С; $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$; $Na_4P_2O_7$ – т. пл. 988 °С.

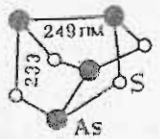
Ортофосфаты. $NaH_2PO_4$ – разл. при 200 °С; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; $Na_3PO_4$ – т. пл. 1340 °С; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.

Фторофосфорные кислоты. $H_2PO_3F$(ж) – $K_1 = 10^{-5}$; $HPO_2F_2$(ж) – сильная к-та; $HPF_6$(ж); $HPF_6 \cdot 6H_2O$ – т. пл. 32 °С, сильная к-та. Эти кислоты гидролизуются, образуя HF и $H_3PO_4$.

Мышьяк, сурьма, висмут

$w = +2$

Сульфид $As_4S_4$ (минерал реальгар) – оранжевый, т. пл. 320 °С, т. кип. 565 °С, легко образует стекловидную фазу, имеет строение




$w = +3$

Оксид $As_2O_3$ (минерал арсенолит) – т. пл. 278 °С, легко образует стекловидную фазу, при 221 °С превращается в клаудетит, т. пл. 315 °С.

Галогениды $AsГ_3$, $AsF_3$, т. пл. – 8,5 °С, т. кип. 63 °С; $AsCl_3$, т. пл. – 16,0 °С, т. кип. 130,2 °С; $AsBr_3$ – т. пл. 31,2 °С, т. кип. 221 °С; $AsI_3$ – красн., т. пл. 146 °С, т. кип. ≈ 400 °С.

Сенармонтит $Sb_2O_3$ – при 570 °С превращается в валентинит с т. пл. 656 °С и т. возг. 1570 °С.

Галогениды $SbГ_3$. $SbF_3$ раств. в $H_2O$; $SbCl_3$ – т. пл. 73,4 °С, т. кип. 223 °С; $SbBr_3$ – т. пл. 96,6 °С, т. кип. ≈ 280 °С; $SbI_3$ – красн., т. пл. 171 °С, т. кип. ≈ 401 °С.

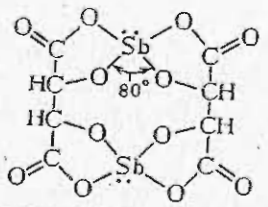
$Bi_2O_3$ – желтый, т. пл. 820 °С, т. кип. 1890 °С; $Bi(OH)_3$ – белое твердое вещество, ПР = $10^{-12}$, при нагревании до 100 °С превращается в BiO(OH).

Галогениды $BiГ_3$, $BiF_3$ – не раств. в $H_2O$; $BiCl_3$ – т. пл. 232 °С, т. кип. 447 °С; $BiBr_3$ – желт., т. пл. 218 °С; $BiI_3$ – коричн., т. пл. 408 °С.

Арсениты. $NaH_2AsO_3$; $Na_2HAsO_3$; $MAsO_2$ (M = Na, K, $NH_4$); $CuHAsO_3$ – желтый, не раств. в $H_2O$; $Pb(AsO_2)_2$ – белый, не раств. в $H_2O$.

Оксосоли. $(SbO)_nX$ (X = Cl, $SO_4$, $NO_3$).

Соли $Sb^{+3}$. $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$; $Sb(NO_3)_3$; $SbPO_4$; $Sb_2S_3$ – т. пл. 560 °C, т. кип. 1160 °C, ПР = $10^{-30}$; $K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$ – «рвотный камень», хорошо раств. в $H_2O$, образует крупные кристаллы, анион имеет строение




Соли $Bi^{+3}$. $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$; $Bi_2(SO_4)_3$ – т. пл. 710 °C; $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ разл. при 80 °C; $BiPO_4$ не раств. в $H_2O$; $Bi_2(C_2O_4)_3$ не раств. в $H_2O$.

Оксосоли. $(BiO)_nX$ (X = F, Cl, Br, I, $NO_3$, $SO_4$, $CO_3$) – не раств. в $H_2O$, $(BiO)ClO_4$ раств. в $H_2O$.

Сульфиды. $As_2S_3$ – желтый, т. пл. 310 °C, т. кип. 723 °C, ПР = $10^{-29}$; $Bi_2S_3$ – черный, т. пл. 685 °C с разл., ПР = $10^{-72}$.

**w = +5**

$Sb_2O_5$(к) – светло-желтый, при 457 °C разл. на $Sb_2O_3$ и $O_2$.

Мышьяковая кислота и арсенаты. $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ – т. пл. 35 °C, разл. при 160 °C:

$$NaH_2AsO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow{90\,^\circ C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow{135\,^\circ C} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230\,^\circ C} NaAsO_3$$ – т.пл. 615 °C.

Антимонаты. $M[Sb(OH)_6]$ (M = Li, Na, K, $NH_4$, Ag и др.); анион октаэдр, $d$(Sb – O) = 197 пм; $K_2Sb_4O_{11}$; $K_3Sb_5O_{14}$.

Висмутаты. $NaBiO_3$(к) – желтый, мало раств. в $H_2O$; $KBiO_3$ – красно-фиолетовый; $Ba(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – оранжевый; $AgBiO_3$ – черный, не раств. в $H_2O$.

## 7.6. ПОДГРУППА VIA (КИСЛОРОД, СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ)

### 7.6.1. Кислород

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** В большинстве соединений кислород проявляет степень окисления – 2. Существует также ряд соединений, имеющих группу –O–O–; принято считать, что степень окисления кислорода здесь равна – 1.

Кислород содержат очень многие соединения (оксиды, гидроксиды, кислоты, соли, органические соединения). Кислородсодержащие вещества рассматриваются при изложении химии каждого элемента. В данном разделе описаны только его соединения с водородом – $H_2O$ и $H_2O_2$.

**2. Природные ресурсы.** Кислород – самый распространенный элемент, его содержание в земной коре равно 47,0% (масс.) или 55% (ат.). Природными соединениями, в состав которых входит кислород, являются вода, кварц, силикаты и алюмосиликаты. В свободном состоянии кислород находится в воздухе, 20,99% (об.) или 23% (масс.). Кроме $O_2$ в верхних слоях атмосферы содержится озон $O_3$, максимальная его концентрация приходится на



высоту ≈ 25 км. Этот озоновый слой образовался из $O_2$ под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Толщина его небольшая, если бы озон находился при атмосферном давлении, то толщина его слоя составила бы ≈ 3 мм. Озоновый слой имеет очень важное экологическое значение, он задерживает жесткое солнечное излучение, длительное воздействие которого смертельно для всех организмов.

**3. Получение.** В промышленности кислород получают, в основном, из жидкого воздуха (см. разд. 7.5.1). Кроме того, применение находит кислород, который образуется при электролизе воды (данный процесс проводят в основном с целью получения водорода высокой чистоты, см. разд. 7.7). Электролитом служит ≈ 30%-ный раствор KOH, катоды железные, аноды никелевые, они разделены асбестовой диафрагмой. На электродах происходят следующие процессы:

На катоде $4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2 + 4OH^-$

На аноде $4OH^- - 4e^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O$

В лаборатории кислород поставляется в стальных баллонах с производства. Чистый кислород можно получить в лабораторных условиях электролизом раствора KOH в U-образном электролизере с никелевыми электродами. Небольшие количества $O_2$ удобно получать разложением $H_2O_2$, используя в качестве катализатора платиновую фольгу, покрытую платиновой чернью.

Кислород выделяется при термическом разложении ряда веществ, например:

$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{t,\ MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Раньше эти реакции использовали для получения $O_2$.

**4. Свойства.** Кислород $O_2$ – бесцветный газ, т. пл. – 219 °C, т. кип. – 193 °C. Жидкий кислород имеет голубую окраску. Известна другая аллотропная форма кислорода – озон $O_3$. Его получают в приборах, называемых озонаторами, путем перевода $O_2$ в $O_3$ под действием тлеющего электрического разряда. Достигнуть 100%-ного превращения $O_2$ в $O_3$ не удается, содержание $O_3$ в газе, выходящем из озонатора, составляет несколько процентов (до 10%).

Озон образуется в результате ряда химических реакций (с небольшим выходом), например:

$$3F_2 + 3H_2O(г) \longrightarrow 6HF + O_3$$

Совместно с $O_2$ он выделяется также в некоторых электрохимических процессах, например при электролизе концентрированных растворов $HClO_4$. Увеличению выхода $O_3$ благоприятствует понижение температуры и уменьшенное давление.

Озон – синий газ с резким запахом, т. кип. – 110 °C, т. пл. – 193 °C. Жидкий озон имеет темно-синюю окраску, твердый – черную. Ядовит; взрывчат (особенно в жидком и твердом состоянии):

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2;\ \Delta H^\circ = -285\ кДж$$

Жидкие кислород и озон смешиваются друг с другом ограниченно (рис. 3.46).

Озон – сильнейший окислитель, в реакциях с его участием обычно образуется $O_2$, например:

$$2Ag + O_3 \longrightarrow Ag_2O + O_2$$

$$2KI + O_3 + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

$$PbS + 4O_3 \longrightarrow PbSO_4 + 4O_2$$

Строение атома кислорода, молекул $O_2$ и $O_3$ рассмотрено в разд. 2.5.

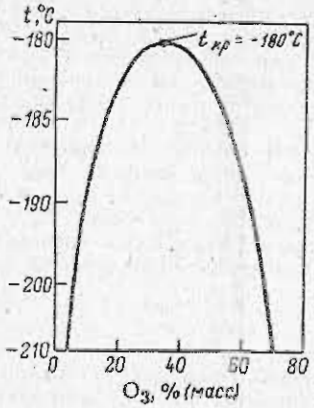



Рис. 3.46. Диаграмма растворимости в системе $O_2$–$O_3$

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона, за счет которых он может образовывать две ковалентные связи.

Кислород отличается от остальных элементов подгруппы VIA отсутствием высших (более 2) степеней окисления. Это обусловлено тем, что во внешнем электронном слое атома кислорода нет *d*-орбиталей. В водородсодержащих соединениях кислорода ($H_2O$, $H_2O_2$, спирты и т. д.) образуются водородные связи.

Наличие в атоме кислорода двух неподеленных электронных пар обусловливает возможность донорно-акцепторного взаимодействия и образование оксониевых соединений, в которых атом кислорода образует три ковалентные связи (одна из них донорно-акцепторная за счет неподеленной пары). Так, в кислых водных растворах присутствуют ионы гидроксония $H_3O^+$, при низкой температуре существует аддукт $(C_2H_5)_2O \cdot HCl$.

По реакционной способности $O_2$ уступает только галогенам. Он образует химические соединения со всеми элементами (за исключением He, Ne и Ar). Непосредственно реагирует со всеми элементными веществами (обычно для этого требуется нагревание), кроме галогенов [так, для $ClO_2$(г) $\Delta G_f^\circ = 122$ кДж/моль], благородных металлов Ag, Au, Pt [для $Au_2O_3$(к) $\Delta G_f^\circ = 79$ кДж/моль] и благородных газов. Взаимодействию может препятствовать оксидная пленка на поверхности окисляемого вещества.

5. Соединения. Кислород образует четыре типа соединений: оксиды, содержащие $O^{-2}$, пероксиды, имеющие пероксогруппу $-O-O-$, надпероксиды, в структуре которых есть ион $O_2^-$, и озониды, содержащие $O_3^-$. Ионы $O_2^{2-}$ и $O_3^-$ можно рассматривать как молекулы $O_2$ и $O_3$, присоединившие электрон, который занимает разрыхляющую орбиталь. Поэтому надпероксиды и озониды образуют только наиболее активные щелочные металлы K, Rb, Cs (получаемые $NaO_2$ и $NaO_3$ всегда содержат значительную примесь пероксида натрия $Na_2O_2$).

По химическому поведению оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные. Основные оксиды дают основания при взаимодействии с водой, или они получаются при обезвоживании гидроксидов, с кислотами образуют соли и воду. Такими оксидами являются, например, $Na_2O$ и BaO. Кислотные оксиды при взаимодействии с водой дают кислоты, а с основаниями – соль и воду. Это, например, $CO_2$, $B_2O_3$, $P_4O_{10}$. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами и основаниями, проявляя основные свойства по отношению к сильным кислотам, и кислотные по отношению к сильным основаниям. К амфотерным оксидам относятся, например, BeO, $Al_2O_3$, PbO.

Основные и кислотные оксиды реагируют между собой с образованием солей. Амфотерные оксиды могут взаимодействовать и с основными, и с кислотными оксидами, например:

$$PbO(к) + Na_2O(к) = Na_2PbO_2(к);\ \Delta G^\circ = -84\ кДж$$
$$PbO(к) + SO_3(г) = PbSO_4(к);\ \Delta G^\circ = -255\ кДж$$

При образовании соли элемент основного оксида становится катионом, элемент кислотного оксида входит в состав аниона. Активно взаимодействующие с водой кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

Указанные три группы оксидов объединяют общим названием – солеобразующие. Кроме них известны несолеобразующие оксиды (CO, NO и др.) и солеобразные ($Pb_3O_4$, $Fe_3O_4$ и др.), последние лишь формально можно считать оксидами (в действительности это соли $Pb_2^{+2}(PbO_4^{+4})$, $Fe^{+2}Fe^{+3}(Fe^{+3}O_4)$).



Активность однотипных оксидов определяется положением образующих их элементов в периодической системе. Это можно показать на примере реакций*:

$$BeO(к) + SiO_2(\alpha\text{-кварц}) = BeSiO_3(к);\ \Delta H_{298}^\circ = \approx 92\ кДж$$
$$MgO(к) + SiO_2(\alpha\text{-кварц}) = MgSiO_3(к);\ \Delta H_{298}^\circ = -59\ кДж$$
$$CaO(к) + SiO_2(\alpha\text{-кварц}) = CaSiO_3(к);\ \Delta H_{298}^\circ = -88\ кДж$$
$$BaO(к) + SiO_2(\alpha\text{-кварц}) = BaSiO_3(к);\ \Delta H_{298}^\circ = -105\ кДж$$

Приведенные данные количественно характеризуют интенсивность кислотно-основного взаимодействия оксидов элементов подгрупп IIA и IVA.

Многие оксиды *d*-элементов являются нестехиометрическими соединениями. Их кристаллические решетки, как правило, состоят из плотноупакованных оксид-ионов, причем часть пустот такой структуры заполнена ионами металлов. Существуют также нестехиометрические оксиды, в решетках которых пустоты заполнены избыточным, т. е. сверхстехиометрическим кислородом. Примером первых может служить $FeO_{1-x}$ ($x = 0{,}05 \div 0{,}10$), вторых – $UO_{2+x}$ ($x = 0{,}00 \div 0{,}30$).

Рассмотрим два водородных соединения кислорода – $H_2O$ и $H_2O_2$.

Вода $H_2O$ – наиболее распространенная в природе жидкость. В водной среде зародилась жизнь, и вода входит в состав всех живых существ.

Вода имеет ряд аномальных свойств, отличающих ее от других жидких веществ (см. разд. 2.8). Они обусловлены малым размером молекул $H_2O$ и действующими между ними сильными водородными связями. При 25 °C и 101 кПа не существует ни одного жидкого соединения, молекулы которого были бы меньше по размеру (и по массе) молекулы $H_2O$ или равны ей.

Сравним три изоэлектронные молекулы аммиака, воды и фтороводорода:

$$:\ddot{N}H_3,\ H_2\ddot{O},\ H\ddot{F}:$$

Все они могут образовывать водородные связи, причем связи $HF \cdots HF$ прочнее, чем $H_2O \cdots H_2O$. Но только у молекулы $H_2O$ число неподеленных электронных пар (две) равно числу атомов H и благодаря этому возможно образование тетраэдрической структуры льда, сохраняющейся в значительной степени в жидкой $H_2O$. Отсюда в ряду жидких $NH_3$, $H_2O$, HF вода имеет наибольшее число водородных связей и поэтому самую высокую температуру кипения. Не только молекулы $NH_3$ и HF, но и никакие другие не образуют между собой тетраэдрическую систему водородных связей, характерную для воды.

В газовой фазе молекулы $H_2O$ имеют угловое строение, $\angle HOH = 104{,}5°$, $d(O-H) = 96$ пм.

Водяной пар является катализатором во многих процессах. В сухом кислороде при комнатной температуре не окисляется натрий, его срез остается блестящим долгое время; не происходит также окисление белого фосфора. Однако эти процессы окисления протекают очень бурно в присутствии следовых количеств воды. Смесь тщательно высушенных CO и $O_2$ не загорается, для горения необходимо наличие в газовой смеси свободных радикалов OH, образующихся при сильном нагревании $H_2O$.

Вместе с тем наличие воды как примеси в различных веществах и материалах может снижать их качество и вызывать нежелательные эффекты. Для осушки жидкостей и газов используют различные поглощающие воду вещества: $P_4O_{10}$, $Mg(ClO_4)_2$, $H_2SO_4$, CaO, $CaCl_2$, KOH, NaOH и др. Каждое из них позволяет уменьшить содержание $H_2O$ до определенного предела, соответствующего давлению насыщенного водяного пара над гидратированным осушителем: для $P_4O_{10}$ $3 \cdot 10^{-3}$ Па, для $H_2SO_4$ 0,4 Па, для NaOH 20 Па при 20 °C.

---

* Из-за отсутствия значений $\Delta G^\circ$ для некоторых соединений приведены тепловые эффекты, что не отражается на правильности выводов, так как для этих (однотипных) реакций $\Delta S^\circ \approx$ const.

Для удаления следов воды часто используют цеолиты (см. разд. 7.4). Это алюмосиликаты с пронизанной каналами пространственной структурой, в каналах которой могут избирательно удерживаться молекулы (ионы) определенных размеров. Широко применяемый цеолит с диаметром каналов 400 пм замечателен тем, что в его поры могут проникать молекулы $H_2O$, но не проходят более крупные электронодонорные частицы, поглощаемые подобно $H_2O$ химическими осушителями. Например, с помощью цеолита обезвоживают широко используемый растворитель диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$.

Эффективная осушка трудно сжижаемых газов достигается пропусканием их через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, при этом происходит вымораживание влаги.

Вода может быть восстановлена (с образованием $H_2$) и окислена (с образованием $O_2$). Для выяснения условий протекания этих реакций запишем уравнения электрохимических процессов:

$$2H^+(р) + 2e^- \longrightarrow H_2(г) \quad (1)$$

$$O_2(г) + 4H^+(р) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(ж) \quad (2)$$

Потенциалы $\varphi_1$ и $\varphi_2$ процессов (1) и (2) зависят от pH и давления газа ($H_2$, $O_2$). Из уравнения Нернста получаем (для 25 °C):

$$\varphi_1 = -0{,}0295 \lg p(H_2) - 0{,}059\ pH,$$

$$\varphi_2 = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg p(O_2) - 0{,}059\ pH$$

Пользуясь приведенными значениями $\varphi_1$ и $\varphi_2$ и стандартными окислительно-восстановительными потенциалами (см. табл. 2.5), легко определить, какие вещества в каких условиях могут окислять или восстанавливать $H_2O$.

Восстановление $H_2O$ с выделением водорода происходит при действии активных металлов и некоторых ионов с малым зарядом (например, $Cr^{2+}$ медленно реагирует с водой, переходя в $Cr^{3+}$). По этой же причине в водном растворе не могут существовать $Ca^+$, $Fe^+$, $Al^{2+}$ и другие ионы, имеющие «нехарактерные» низкие заряды.

Окисление $H_2O$ с выделением кислорода происходит под действием $F_2$, некоторых многозарядных катионов, например $Co^{3+}$ (переходит в $Co^{2+}$), и сложных анионов, образованных элементами в высоких степенях окисления. Так, воду может окислять ион $MnO_4^-$:

$$4MnO_4^-(р) + 2H_2O(ж) = 4\ MnO_2(к) + 4OH^-(р) + 3O_2(г);\ \Delta G^\circ = -220\ кДж$$

Поэтому раствор $KMnO_4$ медленно разлагается с образованием $MnO_2$ и $O_2$. Еще более активно окисляют воду озон, $XeO_3$, $XeF_6$, $XeO_6^{4-}$.

Электронодонорные свойства $H_2O$ проявляются в оксониевых соединениях, аквакомплексах и кристаллогидратах. Очень прочно удерживает $H_2O$ ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; период полуобмена $H_2O$ в этом комплексе с водой в растворе равен нескольким часам. Для большинства других аквакомплексов эта величина составляет менее $10^{-3}$ с.

Молекулы, входящие в состав кристаллогидратов солей, как правило, координированы вокруг катионов. В богатых водой кристаллогидратах катионы проявляют координационные числа обычно такие же, как в водных растворах. Чаще к. ч. равно 6, в этом случае молекулы $H_2O$ образуют вокруг катиона ($Na^+$, $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, многие ионы $d$-элементов) октаэдр. Возможны и другие координационные числа: у $Be^{2+}$ к. ч. равно 4, у трехзарядных ионов лантаноидов – 9. Нередко одна молекула $H_2O$ в структуре кристаллогидрата связана с двумя ионами, между которыми она расположена. С кислородсодержащими анионами молекулы $H_2O$ связаны водородными связями.

Другое водородсодержащее соединение кислорода – пероксид водорода $H_2O_2$. Его получают несколькими способами. Старый, но иногда еще применяемый промышленный способ основан на электрохимическом окислении серной кислоты (при высокой плотности тока, низкой температуре, на платиновом аноде):

$$2SO_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow S_2O_8^{2-}$$



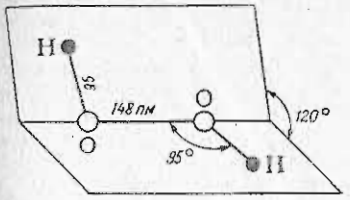



Рис. 3.47. Строение молекулы $H_2O_2$

Слабое нагревание водного раствора образовавшейся пероксидисерной кислоты (надсерной кислоты) $H_2S_2O_8$ вызывает реакцию

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Пероксид водорода отделяют от $H_2SO_4$ перегонкой при пониженном давлении (перегонка при атмосферном давлении невозможна, так как $H_2O_2$ разлагается).

В современном производстве пероксида водорода применяют реакции с участием органических веществ, в частности, каталитическое окисление изопропилового спирта:

$$(CH_3)_2CH(OH) + O_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2O_2$$

Ценным побочным продуктом этой реакции является ацетон.

Безводный $H_2O_2$ – вязкая бесцветная жидкость, т. пл. −0,43 °C, т. кип. 150 °C. Легко разлагается:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

Взрывает при соприкосновении с окисляющимися органическими соединениями; разложение становится очень бурным при попадании в $H_2O_2$ многих веществ, катализирующих эту реакцию. На практике обычно используют 30%-ный водный раствор $H_2O_2$, называемый пергидролем.

Строение молекулы $H_2O_2$ показано на рис. 3.47. Молекула полярна, $\mu = 0{,}70 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Высокая вязкость жидкого $H_2O_2$ обусловлена развитой системой водородных связей. Наличие неподеленных электронных пар у атомов кислорода в молекуле $H_2O_2$ обеспечивает возможность донорно-акцепторного взаимодействия, поэтому наряду с кристаллизационной водой $H_2O_2$ входит в состав ряда кристаллических пероксигидратов, например $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$.

Разложение $H_2O_2$ катализируют $MnO_2$, высокодисперсные металлы Pt, Ag, а также многие ионы $d$-элементов ($Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Mn^{2+}$ и др.). Каталитическое действие последних проявляется при ничтожных концентрациях, поэтому к выпускаемому промышленностью пероксиду водорода обычно добавляют в очень малом количестве «стабилизаторы» ($Na_4P_2O_7$ и др.), связывающие ионы $d$-элементов в прочные комплексы.

Пероксид водорода является очень слабой кислотой, $K = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ (ср. для $H_2O$ $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$). При действии концентрированного раствора $H_2O_2$ на гидроксиды часто удается выделить пероксиды металлов ($Li_2O_2$, $MgO_2$ и др.).

$H_2O_2$ – сильный окислитель, при его восстановлении образуется $H_2O$ или $OH^-$, например:

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Na[Sn(OH)_3] + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow Na_2[Sn(OH)_6]$$

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3H_2O_2 \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 2KOH + 8H_2O$$

При действии сильных окислителей $H_2O_2$ проявляет восстановительные свойства:

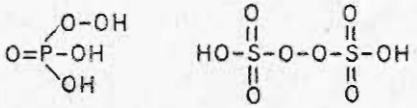
$$O_2^{2-} - 2e^- \longrightarrow O_2$$

В этих реакциях выделяется свободный кислород. Так, $KMnO_4$ окисляет $H_2O_2$:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Эту реакцию используют в химическом анализе для определения содержания $H_2O_2$.

Пероксидная группа –O–O– входит в состав многих веществ. Такие вещества называют пероксидными соединениями. К ним относятся пероксиды металлов ($Na_2O_2$, $BaO_2$ и др.), которые можно рассматривать как соли пероксида водорода. Кислоты, содержащие пероксидную группу, называют пероксокислотами (ранее применявшееся название – надкислоты), их примерами являются пероксомонофосфорная $H_3PO_5$ и пероксодисерная $H_2S_2O_8$ кислоты



Все пероксидные соединения – сильные окислители (часто более сильные, чем $H_2O_2$). При небольшом нагревании они обычно разлагаются с выделением $O_2$.

**6. Применение.** Более половины получаемого кислорода расходуется в черной металлургии для интенсификации процессов выплавки чугуна и стали. В смеси с ацетиленом кислород используют для сварки и резки металлов, при горении этой смеси развивается температура ≈ 3200 °C. Пламя горящего в кислороде природного газа применяют при плавлении кварца и других тугоплавких веществ. В горелках для стеклодувных работ используют воздух с добавкой кислорода. Жидкий кислород применяют как окислитель в ракетных топливах.

Пероксид водорода используют, главным образом, в качестве окислителя (при отбеливании тканей, дезинфекции, как антисептик). Для тех же целей широко применяют и пероксидные соединения (соли различных пероксокислот). Пероксид водорода применяют также в реактивной технике.

Озон применяют для обеззараживания питьевой воды и в некоторых органических синтезах.

## 7.6.2. Сера

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для серы характерны следующие степени окисления: –2 ($H_2S$ и сульфиды, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, в этом соединении один атом серы имеет $w = -2$, у другого $w = +6$); +4 ($SO_2$, сульфиты, в частности, $Na_2SO_3$); +6 [серная кислота $H_2SO_4$ и сульфаты, пиросерная кислота $H_2S_2O_7$, пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$ и пероксодисульфаты, например $Na_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$].

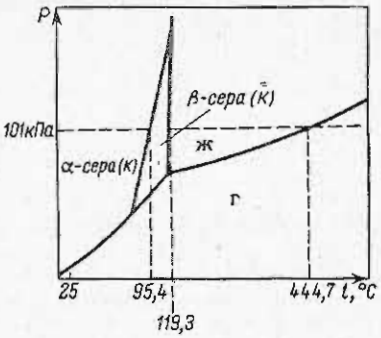
**2. Природные ресурсы.** Содержание серы в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-2}$%. Встречается в больших количествах самородная сера. Многие важнейшие минералы представляют собой сульфаты, сульфиды и полисульфиды: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – мирабилит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – гипс (природные сульфаты образуют, в основном, *s*-элементы); $FeS_2$ – пирит, PbS – галенит, ZnS – сфалерит и другие (это соединения менее активных металлов). Значительное количество сульфатов растворено в природных водах, в мировом океане содержится $9 \cdot 10^{-2}$% серы.

**3. Получение.** В промышленности серу получают из самородной серы путем отделения ее от пустой породы. Это достигается выплавлением серы с помощью горячей воды (при повышенном давлении, так как сера плавится при 119 °C) в автоклавах. Иногда добычу серы осуществляют путем подачи под давлением нагретой воды в содержащие серу пласты, при этом непосредственно из скважины извлекают смесь расплавленной серы и воды. Кроме того, серу получают из газов, содержащих $H_2S$ и $SO_2$ (природный газ, газы, образующиеся при обжиге сульфидных руд и др.).

Очищают серу перегонкой. Порошкообразную серу, полученную быстрым охлаждением пара, называют серным цветом. Серу высокой чистоты получают перекристаллизацией из сероуглерода.



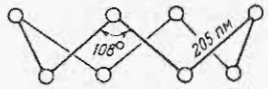
Рис. 3.48. Диаграмма состояния серы




**4. Свойства.** Сера существует в нескольких аллотропных модификациях. При комнатной температуре стабильна желтая ромбическая сера ($\alpha$-сера, $\rho = 2{,}1$ г/см$^3$). Обычно сера состоит из очень мелких кристаллов $\alpha$-серы. Большие, прозрачные, правильно ограненные кристаллы этой формы получаются при медленной кристаллизации из раствора серы в сероуглероде.

В интервале от 95,4 °C до т. пл. (119,3 °C) устойчива моноклинная сера ($\beta$-сера). Она имеет более бледную окраску, чем ромбическая. Как и все кристаллы моноклинной сингонии, кристаллы $\beta$-серы растут преимущественно в одном направлении, поэтому имеют игольчатую форму (рост кристалла в направлении одной из осей в данном случае не вызывает изменения углов между гранями). Кристаллы моноклинной серы легко наблюдать, если расплавленную серу частично закристаллизовать и затем слить жидкую фазу. При комнатной температуре образовавшиеся иглы сохраняют свою форму, но постепенно превращаются в конгломерат микроскопических кристалликов $\alpha$-серы.

Модификации серы $\alpha$ и $\beta$ состоят из молекул $S_8$, которые имеют циклическое «зубчатое» строение:




В кристаллах $\alpha$-серы циклы $S_8$ находятся на расстоянии 330 пм друг от друга и связаны ван-дер-ваальсовыми силами.

Известны и другие формы серы. Так, при быстрой конденсации паров серы на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, получается пурпурная сера. Повышение давления также вызывает аллотропные превращения серы.

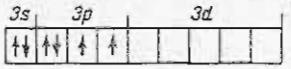
Диаграмма состояния серы схематически представлена на рис. 3.48. При нагревании жидкой серы изменяется ее молекулярный состав. Вблизи точки плавления жидкая сера имеет светло-желтую окраску и малую вязкость; она состоит из молекул $S_8$. При дальнейшем нагревании (примерно выше 160 °C) желтая легкоподвижная жидкость превращается в малоподвижную темно-коричневую массу, вязкость которой достигает максимума при 187 °C, а затем снижается. При температуре выше 300 °C жидкая сера, оставаясь темно-коричневой, снова становится легкоподвижной. Эти аномальные изменения обусловлены тем, что разорвавшиеся кольца $S_8$ превращаются в цепочечные структуры, смыкающиеся концевыми атомами серы, причем нагревание приводит к постепенному уменьшению длины цепей. При температуре кипения пар серы содержит 59% (об.) $S_8$, 34% $S_6$, 4% $S_4$ и 3% $S_2$. Пар серы при нагревании меняет свою окраску, что обусловлено постепенным смещением равновесия в газовой фазе от $S_8$ к S:

$$\underset{\text{оранжевая}}{S_8} \rightleftharpoons \underset{\text{красная}}{S_6} \xrightleftharpoons{650\ ^\circ C} \underset{\text{желтая}}{S_4} \xrightleftharpoons{900\ ^\circ C} S_2 \xrightleftharpoons{1500\ ^\circ C} S$$

При выливании нагретой до высокой температуры серы в холодную воду получается тягучая масса – пластическая сера. Превращение ее в $\alpha$-серу при комнатной температуре продолжается ≈ 1 ч.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов серы в основном со-

стоянии $3s^2 3p^4$; распределение электронов по орбиталям таково:




За счет двух неспаренных электронов и свободных *d*-орбиталей степень окисления серы может быть равной от −2 до +6. В соединениях координационное число серы обычно равно 4 ($sp^3$-гибридизация), но бывает и 6 ($sp^3d^2$-гибридизация).

При комнатной температуре сера быстро реагирует со фтором и медленно с ртутью и серебром. При нагревании активно взаимодействует со многими простыми и сложными веществами.

Отличие серы от кислорода весьма значительно. Рассмотрим один пример, иллюстрирующий это различие. Сера может быть и окислителем*

$$Zn(к) + S(ромб.) = ZnS(к);\ \Delta G^\circ = -201\ кДж$$

и восстановителем

$$S(ромб.) + O_2(г) = SO_2(г);\ \Delta G^\circ = -300\ кДж$$

а также участвовать в реакциях диспропорционирования (при нагревании)

$$3S(ромб.) + 6NaOH(р) = 2Na_2S(р) + Na_2SO_3(р) + 3H_2O(ж);\ \Delta G^\circ = -84\ кДж$$

Сера – более слабый окислитель, чем кислород. Об этом свидетельствует реакция ее окисления кислородом, а также, например, то, что энергия Гиббса образования ZnS $\Delta G_f^\circ = -201$ кДж/моль, а для ZnO $\Delta G_f^\circ = -321$ кДж/моль. Однако скорость взаимодействия многих веществ с серой часто значительно выше, чем с кислородом. Так, Pb, Cu, Fe и другие медленно окисляемые металлы реагируют с серой при нагревании почти мгновенно. Причинами высокой активности серы являются меньшая прочность молекул $S_8$ по сравнению с $O_2$ и большая концентрация серы в жидкости.

5. Соединения. С водородом сера дает ряд соединений, важнейшим из которых является сероводород $H_2S$. Он образуется при взаимодействии серы с $H_2$ при повышенной температуре. В лаборатории $H_2S$ часто получают в аппарате Киппа по реакции:

$$FeS + 2HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

Полученный таким способом $H_2S$ не очень чист, так как обычно загружаемый в аппарат Киппа технический сульфид железа содержит примеси As, Si и др. (при действии кислоты образуются $AsH_3$, $SiH_4$ и др.). Небольшие количества чистого $H_2S$ удобно получать гидролизом $Al_2S_3$, приготовленного из чистых алюминия и серы.

$H_2S$ – газ с неприятным запахом, т. пл. −86 °С, т. кип. −60 °С. Ядовит. Молекула $H_2S$ имеет угловую форму, $\angle HSH = 92^\circ$, $d(H–S) = 133$ пм.

Сероводород – сильный восстановитель. На воздухе он горит:

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

В растворе медленно окисляется кислородом воздуха с выделением серы:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S\downarrow$$

Эта реакция может быть проведена и в газовой фазе (неполное окисление); ее иногда применяют для получения серы. Сероводород реагирует также со многими другими окислителями, при его окислении в растворах образуется свободная сера или $SO_4^{2-}$, например:

$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3S\downarrow + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

$$3H_2S + 4HClO_3 \longrightarrow 3H_2SO_4 + 4HCl$$

* Здесь и далее вместо $^1/_8\,S_8(к)$ применяется запись S (ромб.).



В воде сероводород мало растворим (3 об. ч. на 1 об. ч. $H_2O$ при 20 °С), водный раствор $H_2S$ – это слабая кислота, $K_1 = 0{,}87 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-14}$.

Соли сероводородной кислоты называют сульфидами. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов, бария и аммония. Сульфиды остальных металлов практически не растворимы в воде, они выпадают в осадок при введении в растворы солей металлов раствора сульфида аммония $(NH_4)_2S$. Многие сульфиды ярко окрашены.

Для щелочных и щелочноземельных металлов известны также гидросульфиды $M^+HS$ и $M^{2+}(HS)_2$; гидросульфиды $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ очень нестойки. Являясь солями слабой кислоты, растворимые сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов, содержащих металлы в высоких степенях окисления ($Al_2S_3$, $Cr_2S_3$ и др.), часто идет до конца, он необратим.

Некоторые не растворимые в воде сульфиды (FeS, ZnS, MnS и др.) растворяются в растворах кислот, не являющихся окислителями, а CuS, PbS, HgS и другие не растворяются. Реакция не растворимого в воде сульфида с кислотой протекает следующим образом:

$$MS(к) + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S + M^{2+}$$

В правой части этого уравнения записан слабый электролит $H_2S$, а в левой – осадок MS. В зависимости от того, тенденция образования какого из указанных веществ преобладает, равновесие сдвинуто или вправо (осадок растворяется), или влево (осадок не растворяется). Поэтому в кислотах не растворяются те сульфиды, произведение растворимости которых очень мало. Определить, пойдет или нет реакция, можно, подсчитав $\Delta G^\circ$. Так, для процессов

$$BaS(к) + 2HCl(р) = BaCl_2(р) + H_2S(г);\ \Delta G^\circ = -142\ кДж$$

$$ZnS(к) + 2HCl(р) = ZnCl(р) + H_2S(г);\ \Delta G^\circ = -59\ кДж$$

$$HgS(к) + 2HCl(р) = HgCl_2(р) + H_2S(г);\ \Delta G^\circ = +12\ кДж$$

Последняя реакция ($\Delta G^\circ > 0$) не протекает.

Сульфиды, не растворимые в кислотах-неокислителях, можно перевести в раствор нагреванием с царской водкой или конц. $HNO_3$, например:

$$CuS + 10HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

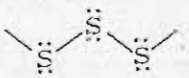
Сульфиды $Sn^{+4}$, $As^{+3}$, $As^{+5}$, $Sb^{+3}$ в избытке раствора $(NH_4)_2S$ переходят в растворимые тиосоединения.

Различным отношением сульфидов к воде, кислотам и раствору $(NH_4)_2S$ пользуются в химическом анализе.

Сульфиды образуются не только в обменных реакциях, но и при взаимодействии металлов с серой. Сульфиды активных металлов можно получать также восстановлением сульфатов углем при нагревании:

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

Способность серы к образованию цепей [$E_{св}(S–S) = 226$ кДж] проявляется в существовании многосернистых соединений – полисульфидов водорода, или сульфанов $H_2S_n$ и полисульфидов активных металлов, например $Na_2S_n$. В структуре этих соединений имеются цепи атомов:



Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе):

$$Na_2S(р) + 2S(ромб.) = Na_2S_3(р);\ \Delta H^\circ = -42\ кДж$$

При вливании раствора полисульфида в избыток раствора HCl образуется смесь сульфанов (они устойчивы только в кислой среде). Это маслянистая желтая жидкость, легко разлагается на $H_2S$ и серу.

В молекулах полисульфидов число атомов серы $n$ составляет 2–8, известно лишь одно соединение с $n = 9$, это $(NH_4)_2S_9$. Наиболее распространены полисульфиды с $n = 2$. Эти полисульфиды можно рассматривать как аналоги соответствующих пероксидов. Для полисульфидов характерны окислительные и восстановительные свойства:

$$(NH_4)_2S_2 + Sn^{+2}S \longrightarrow (NH_4)_2Sn^{+4}S_3$$

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Дисульфид водорода (дисульфан) $H_2S_2$ – значительно менее сильный окислитель, чем $H_2O_2$. Практическое значение имеет часто встречающийся в природе дисульфид железа $FeS_2$ (пирит).

Известно несколько соединений серы с кислородом; практическое значение имеют два – диоксид $SO_2$ и триоксид $SO_3$.

Диоксид серы $SO_2$ получают сжиганием элементной серы или обжигом руды – пирита $FeS_2$, причем в больших количествах используют $FeS_2$, остающийся после флотационного обогащения руд цветных металлов Cu, Pb, Zn и других (флотационные «хвосты»).

Диоксид серы образуется также в ряде металлургических процессов и при сжигании каменных углей, всегда содержащих некоторое количество серы. Особенно много $SO_2$ выделяют работающие на каменном угле электростанции. Выбросы $SO_2$ загрязняют атмосферу, проблема улавливания газа пока полностью не решена. Извлечение $SO_2$ из отходящих газов – не только экологическая задача, но и целесообразно экономически, так как $SO_2$ может быть использован для получения серной кислоты и других химических продуктов.

Небольшие количества $SO_2$ удобно получать в лаборатории из сульфитов:

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

$SO_2$ – бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращаемый в жидкость, т. пл. −75 °C, т. кип. −10 °C. Ядовит. Жидкий $SO_2$ – ионизирующий растворитель. Молекула $SO_2$ имеет угловое строение, $\angle OSO = 119{,}5°$, $d(S{-}O) = 143$ пм.

Диоксид серы хорошо растворим в воде (36 об. ч. $SO_2$ на 1 об. ч. $H_2O$ при 20 °C). При растворении образуется полигидрат $SO_2 \cdot nH_2O$ кислотного характера. Условно принято раствор $SO_2$ в воде называть сернистой кислотой и записывать ее формулу $H_2SO_3$. Это двухосновная кислота средней силы: $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$.

Соли сернистой кислоты называют сульфитами. Известны кислые сульфиты – гидросульфиты и средние сульфиты. Гидросульфиты за исключением известных в кристаллическом состоянии $MHSO_3$ (M = Na, K, Rb, Cs) устойчивы лишь в растворах.

Сульфиты могут быть выделены в свободном состоянии. Ион $SO_3^{2-}$ имеет форму пирамиды с атомом S в вершине. Хорошо растворимы лишь сульфиты щелочных металлов.

Соли сернистой кислоты можно получить по реакциям:

$$SO_2 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3$$

$$2SO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2NaHSO_3 + CO_2$$

$$NaHSO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Для $SO_2$ и сульфитов характерны восстановительные свойства (при комнатной температуре окисление в растворах происходит быстрее, чем в газовой фазе):



$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2 \text{ (сульфурилхлорид)}$$

$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow NaHSO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Поскольку в $H_2SO_3$ сера имеет промежуточную степень окисления +4, возможны также процессы восстановления $H_2SO_3$ и ее солей. Например, легко протекает реакция:

$$H_2SO_3 + 2H_2S \longrightarrow 3S\downarrow + 3H_2O$$

Эту реакцию иногда используют для получения серы.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:

$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{600\ ^\circ C} Na_2S + 3Na_2SO_4$$

Гидросульфиты при слабом нагревании превращаются в дисульфиты, или пиросульфиты (соли дисернистой кислоты $H_2S_2O_5$):

$$2NaHSO_3 \xrightarrow{t} Na_2S_2O_5 + H_2O$$

При растворении дисульфитов в воде происходит обратная реакция.

При восстановлении сульфитов в кислом растворе цинком образуются соли дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$:

$$2NaHSO_3 + Zn + H_2SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2H_2O$$

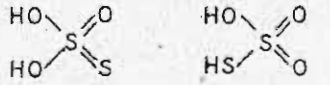
Из полученного раствора может быть выделен дитионит натрия $Na_2S_2O_4$. Это один из наиболее сильных восстановителей. Раствор $Na_2S_2O_4$ активно поглощает кислород. При окислении дитионита образуются сульфит или сульфат.

Дитионистая кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$) неустойчива и в свободном состоянии не получена. При нагревании раствора сульфита $Na_2SO_3$ с порошкообразной серой образуется тиосульфат натрия:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Из раствора он выделяется в виде кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. В промышленности $Na_2S_2O_3$ получают окислением дисульфида натрия $Na_2S_2$ кислородом воздуха.

$Na_2S_2O_3$ – соль тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$, ей отвечают структуры



$H_2S_2O_3$ – сильная кислота ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$). При комнатной температуре она неустойчива и разлагается на $H_2O$, $SO_2$ и S. При подкислении раствора $Na_2S_2O_3$ происходит реакция:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + H_2O$$

Тиосульфат натрия – сильный восстановитель; его взаимодействие с хлором протекает следующим образом:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + 6HCl + 2NaCl$$

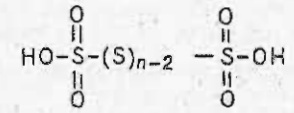
Если $Na_2S_2O_3$ взят в избытке, то образовавшиеся $H_2SO_4$ и HCl реагируют с ним, как было указано выше. Иначе протекает взаимодействие с иодом:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Данная реакция протекает строго количественно и лежит в основе одного из методов титриметрического анализа – иодометрии. Этим методом можно

определять содержание различных окислителей. Для этого к анализируемому раствору добавляют в избытке раствор KI и выделившийся при действии окислителя $I_2$ оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$, используя в качестве индикатора крахмал.

Образующийся тетратионат натрия $Na_2S_4O_6$ является солью тетратионовой кислоты – одной из политионовых кислот $H_2S_nO_6$ ($n > 2$). Эти кислоты имеют строение



Они образуются в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии $H_2SO_3$ с $H_2S$.

Триоксид серы $SO_3$ получают каталитическим окислением $SO_2$ кислородом воздуха при ≈ 450 °C:

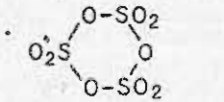
$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

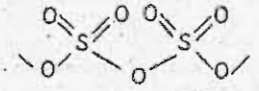
В качестве катализатора раньше использовали платину, теперь применяют оксид ванадия $V_2O_5$ с добавками $Na_2O$ и $SiO_2$ (активаторы). Ванадиевый катализатор дешевле и менее подвержен действию контактных ядов. Без катализатора данная реакция идет очень медленно, так как для ее осуществления требуются тройные столкновения молекул ($2SO_2 + O_2$), вероятность которых мала. Для обеспечения эффективности процесса каталитического окисления $SO_2$ необходима тщательная очистка его от As и других примесей, которые отравляют катализатор.

Известно несколько модификаций $SO_3$ ($\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$-, $\delta$-формы). Из них $\alpha$-форма, образующаяся при охлаждении газовой фазы, – жидкость (т. кип. 44,8 °C, т. пл. 17 °C), при охлаждении легко переходит в стекловидную фазу. При длительном хранении получается $\beta$-$SO_3$ в виде длинных блестящих, как шелковые нити, игольчатых кристаллов (т.пл. 32 °C под давлением). Две остальные формы, $\gamma$ и $\delta$, также являются кристаллическими модификациями (т. пл. соответственно 62 и 95 °C под давлением).

Разнообразие форм триоксида серы связано со способностью молекул $SO_3$ полимеризоваться благодаря образованию донорно-акцепторных связей; здесь проявляется аналогия в свойствах $SiO_2$, $P_4O_{10}$, $SO_3$, отличающихся от $CO_2$ и $N_2O_5$.

Находящиеся в газовой фазе молекулы $SO_3$ имеют треугольное строение, $\angle OSO = 120°$, $d(S-O) = 141$ пм. При переходе в жидкое и кристаллическое состояния образуются циклический тример и зигзагообразные цепи





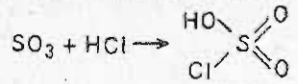
Из молекул тримера в основном состоит $\alpha$-форма $SO_3$. Структурной основой других кристаллических форм $SO_3$ являются зигзагообразные цепи, изолированные друг от друга у $\beta$-$SO_3$, соединенные в плоские сетки у $\gamma$-$SO_3$ или в пространственные структуры у $\delta$-$SO_3$. Окружение серы кислородом в полимерах $SO_3$ тетраэдрическое. Полимерные структуры $SO_3$ легко переходят друг в друга, и твердый $SO_3$ обычно состоит из смеси различных форм, относительное содержание которых зависит от условий получения образца.

При нагревании выше 600 °C $SO_3$ разлагается:

$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$$



При взаимодействии $SO_3$ с HCl получается хлорсульфоновая кислота $HSO_3Cl$:



Это дымящая на воздухе жидкость, т.пл. −80 °C, т.кип. 155 °C (с разл.); подвергается полному гидролизу:

$$HSO_3Cl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$$

Триоксид серы бурно реагирует с водой, образуя серную кислоту $H_2SO_4$ – важнейший химический продукт.

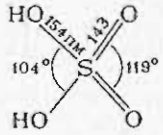
Получение серной кислоты из $SO_3$ является основным методом ее производства (контактный метод). Синтезированный $SO_3$ направляют на стадию поглощения; поглощение проводят концентрированной серной кислотой. Поглощение водой неэффективно, так как газообразный $SO_3$ реагирует сначала с водяным паром и значительная часть $H_2SO_4$ получается в виде тумана. Раствор $SO_3$ в $H_2SO_4$ имеет техническое название *олеум*, что подчеркивает его большую вязкость (олеум по латыни означает масло). В промышленности производят олеум, содержащий 20–65% $SO_3$. Для получения концентрированной $H_2SO_4$ олеум смешивают с серной кислотой, содержащей некоторое количество воды. Контактным методом обычно получают 92,5%-кую серную кислоту. Кислота реактивной чистоты содержит ≈ 95% $H_2SO_4$. Иногда применяемая 100%-ная серная кислота имеет техническое название моногидрат (формулу $H_2SO_4$ можно записать $SO_3 \cdot H_2O$).

Некоторое количество $H_2SO_4$ получают окислением $SO_2$ в сернокислотном растворе, при этом катализатором служит смесь оксидов азота NO и $NO_2$ (нитрозный метод):

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{NO,\ NO_2} 2H_2SO_4$$

По нитрозному методу получается ≈ 75%-ная серная кислота.

Серная кислота – вязкая жидкость, т.пл. 10 °C, т.кип. 296 °C (с разл.); строение молекулы таково:




Работа с кислотой требует большой осторожности, попадание ее на кожу приводит к тяжелым ожогам. Для приготовления раствора $H_2SO_4$ ее следует осторожно лить тонкой струей в воду при интенсивном перемешивании. Наливать воду в конц. $H_2SO_4$ нельзя – происходит бурное, похожее на взрыв вскипание жидкости, сопровождаемое разбрызгиванием.

$H_2SO_4$ – сильная двухосновная кислота ($K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). Диаграммы состояния систем $H_2O$–$H_2SO_4$ и $H_2SO_4$–$SO_3$ представлены на рис. 3.49. С водой $H_2SO_4$ образует ряд гидратов, наиболее прочный $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Образование гидратов обусловливает водоотнимающее действие $H_2SO_4$. Углеводы при взаимодействии с $H_2SO_4$ обугливаются.

Концентрированная серная кислота – сильный окислитель. Проведение окислительно-восстановительных реакций с ее участием обычно требует нагревания, продуктом восстановления $H_2SO_4$, как правило (но не всегда), является диоксид серы:

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Холодная конц. $H_2SO_4$ пассивирует железо, поэтому ее перевозят в железной таре.

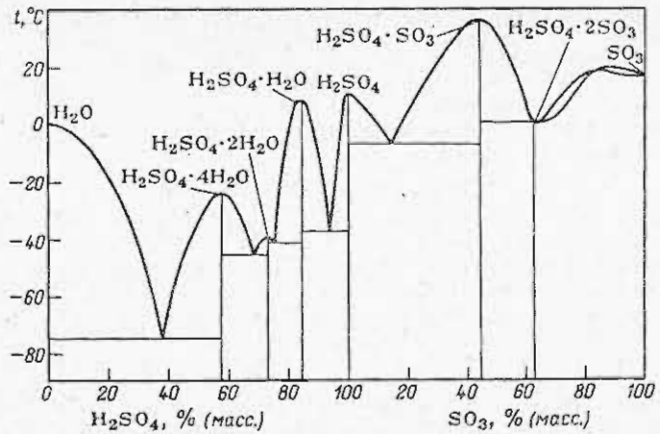



Рис. 3.49. Совмещенные диаграммы состояния системы $H_2O - H_2SO_4$ и $H_2SO_4 - SO_3$

Разбавленная серная кислота реагирует с металлами, электродный потенциал которых $\varphi^\circ < 0$, с выделением водорода.

Известно много солей $H_2SO_4$ – сульфатов. Активные металлы образуют также гидросульфаты, содержащие ион $HSO_4^-$. Малорастворимые сульфаты выделяются из растворов без кристаллизационной воды (исключение составляет $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Кристаллогидраты сульфатов железа, цинка и меди $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ раньше называли купоросами (это название применяют иногда и теперь). Соли типа $Э^{I}Э^{I}_{2}^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($Э_I$ = Na, K, Rb, Cs, $NH_4$ и Tl; $Э_{II}$ = Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V, Ga) называют квасцами.

Большинство сульфатов хорошо растворимо в воде. Мало растворимы $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$; растворимость солей в этом ряду уменьшается. Практически нерастворим $PbSO_4$.

При нагревании сульфаты разлагаются на оксид металла и $SO_3$; при высокой температуре $SO_3$ распадается на $SO_2$ и $O_2$. Как и для других солей кислородсодержащих кислот, термическая стойкость сульфатов увеличивается с ростом активности металла. Так, $Na_2SO_4$ не разлагается даже при 1000 °C, а $CuSO_4$ разлагается при 650 °C.

При нагревании гидросульфатов образуются дисульфаты – соли дисерной кислоты:

$$2NaHSO_4 \longrightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$$

При более сильном нагревании происходит последующее отщепление $SO_3$:

$$Na_2S_2O_7 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_3$$

При действии воды дисульфаты переходят обратно в гидросульфаты.

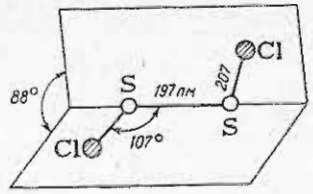
Образующаяся при взаимодействии $H_2SO_4$ и $SO_3$ дисерная кислота $H_2S_2O_7$ (ранее применявшееся название пиросерная кислота) имеет строение $(HO)O_2S{-}O{-}SO_2(OH)$; т.пл. 35 °C. При действии воды $H_2S_2O_7$ превращается в $H_2SO_4$.

Известны пероксокислоты: $H_2SO_5$ – пероксосерная кислота (кислота Каро) и $H_2S_2O_8$ – пероксодисерная кислота (надсерная кислота). Кислоту $H_2S_2O_8$ получают электрохимическим окислением $H_2SO_4$; кислота $H_2SO_5$ образуется при действии 100%-ного пероксида водорода на $H_2S_2O_8$:

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2SO_5$$



Рис. 3.50. Строение молекулы $S_2Cl_2$




Обе кислоты $H_2SO_5$ и $H_2S_2O_8$ – кристаллические вещества, т. пл. их равна соответственно 47 и 65 °C; легко разлагаются на $H_2SO_4$ и $O_2$. Пероксокислоты и их соли – очень сильные окислители (более сильные, чем $H_2O_2$), например, с участием пероксосульфата возможна следующая реакция:

$$K_2S_2O_8 + 2AgNO_3 + 4KOH \xrightarrow{90\ ^\circ C} 2K_2SO_4 + 2AgO + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Осаждающийся черный оксид серебра имеет строение $Ag^{+}Ag^{+3}O_2$.

Известно много соединений серы с галогенами. Они получаются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Сера реагирует со всеми галогенами, кроме иода.

Из галогенидов серы наибольшее значение имеют гексафторид серы $SF_6$, т.кип. −64 °C (возгоняется), т.пл. −50 °C (под давлением), молекула октаэдрическая, $d$(S–F) = 157 пм; дихлорид дисеры $S_2Cl_2$ (рис. 3.50), т. пл. −77 °C, т.кип. 138 °C; дихлорид серы $SCl_2$, т.пл. – 121 °C, т. кип. 60 °C, молекула угловая, $\angle ClSCl = 103°$, $d$(S–Cl) = 200 пм; тетрахлорид серы $SCl_4$ – жидкость, т.пл. – 30 °C, это соединение малоустойчиво.

Гексафторид серы $SF_6$ отличается большой химической инертностью ($\Delta G_f^\circ = -1103$ кДж/моль), при комнатной температуре он не взаимодействует ни с кислотами, ни с щелочами, ни с водой. Другие галогениды серы при действии воды подвергаются гидролизу и диспропорционированию:

$$SCl_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + 4HCl$$

$$2SCl_2 + 3H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + S + 4HCl$$

Значительное применение имеют оксиды-галогениды (оксогалогейиды) серы – тионилхлорид $SOCl_2$ и сульфурилхлорид $SO_2Cl_2$, имеющие строение




Тионилхлорид получают по реакциям:

$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$
$$SO_3 + SCl_2 \longrightarrow SOCl_2 + SO_2$$

Сульфурилхлорид образуется при взаимодействии $SO_2$ и $Cl_2$. Это ядовитые жидкости с удушающим запахом; для $SOCl_2$ т. пл. −100 °C, т. кип. 76 °C, для $SO_2Cl_2$ т. пл. −54 °C, т.кип. 69 °C. Эти соединения полностью гидролизуются:

$$SOCl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + 2HCl$$
$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

Таким образом, тионилхлорид и сульфурилхлорид являются хлорангидридами сернистой и серной кислот.

6. Применение. Элементную серу применяют для получения серной кислоты, вулканизации каучука, в органическом синтезе. Для вулканизации используют также $S_2Cl_2$.

Серная кислота – один из важнейших продуктов химической промышленности. Она используется в производстве фосфорных удобрений, для очистки нефтепродуктов (от сернистых соединений, которые сульфируются легче углеводородов), в органическом синтезе (нитрование смесью $HNO_3 + H_2SO_4$, сульфирование и другие процессы), в гидрометаллургии.

Растворы гидросульфитов $Ca(HSO_3)_2$, $NaHSO_3$ и $NH_4HSO_3$ применяют в целлюлозной промышленности для извлечения из древесины лигнина, после чего остается чистая целлюлоза. Дитионит натрия $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ служит восстановителем при кубовом крашении тканей; $Na_2SO_4$ используют для получения стекла; $SOCl_2$, $SO_2Cl_2$, $HSO_3Cl$ применяют во многих органических синтезах.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ применяют как фиксаж в фотографии, он удаляет с негатива не восстановленный проявителем AgBr, переводя его в растворимый комплекс:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Много других соединений серы прочно вошло в химическую практику.

## 7.6.3. Селен, теллур, полоний

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Селен и теллур проявляют следующие характерные степени окисления: −2 (селеноводород $H_2Se$, теллуроводород $H_2Te$ и их соли селениды и теллуриды); +4 (диоксиды $SeO_2$, $TeO_2$, селенистая $H_2SeO_3$ и теллуристая $H_2TeO_3$ кислоты, селениты и теллуриты); +6 (селеновая $H_2SeO_4$ и теллуровая $H_6TeO_6$ кислоты, селенаты и теллураты).

Для полония наиболее устойчиво состояние окисления +4, известны также его соединения со степенью окисления +2 и −2.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Se $8 \cdot 10^{-5}$%, Te $1 \cdot 10^{-7}$%; $^{210}Po$ – продукт радиоактивного распада урана, в ничтожных количествах присутствует в минералах, содержащих уран (период полураспада $^{210}Po$ составляет 138 суток).

Известно несколько минералов селена и теллура, они редки и не имеют промышленного значения. Основная масса Se и Te находится в виде примеси в сульфидных рудах, постоянными спутниками которых они являются.

3. Получение. Источниками получения селена и теллура являются отходы (шламы), образующиеся при электролитической очистке Cu и Ni, и отходы сернокислотного и целлюлозно-бумажного производств, а также концентраты примесей, получаемые при переработке медных и медно-никелевых руд и при рафинировании свинца переплавкой с частичным окислением.

Один из распространенных вариантов производства селена и теллура заключается в переводе Se и Te в состояние $Э^{+4}$ и последующем восстановлении с помощью $SO_2$. Процесс ведут в концентрированном растворе HCl; при восстановлении выделяется сначала элементный селен, затем, после сильного разбавления раствора, теллур.

Глубокая очистка Se и Te может быть осуществлена ректификацией (в кварцевой аппаратуре). Теллур высокой чистоты получают обычно зонной плавкой.

4. Свойства. В ряду Se–Te–Po усиливаются металлические свойства. Если сера – диэлектрик, то селен и теллур имеют как неметаллические, так и полупроводниковые и металлические модификации, а полоний по физическим свойствам похож на металлы свинец и висмут.

Усиление металлических свойств элементных веществ в подгруппе VIA подтверждается тем примером, что если для серы переход в металлическую модификацию требует давления 23 ГПа, то для теллура необходимо ≈ 3 ГПа. Кроме того, реакция теллура с водой с выделением водорода (что характерно для металлов)

$$Te + 2H_2O \longrightarrow TeO_2 + 2H_2$$

медленно протекает при обычных условиях, подобный процесс с селеном происходит при нагревании, а сера вообще не реагирует с $H_2O$ с выделением водорода.

Селен известен в нескольких модификациях. Наиболее устойчив серый селен, т.пл. 219 °C, т.кип. 685 °C, $\rho = 4{,}8$ г/см$^3$, его кристаллическая решетка состоит из спиральных цепей, расположенных параллельно друг другу. Менее устойчивы красный селен (две разновидности, структура – кольца $Se_8$) и черный стекловидный селен (структура из хаотически расположенных зигзагообразных цепей). Серый и черный селен являются полупроводниками. В паре селена имеют место равновесия между молекулами $Se_n$ ($n = 8 \div 1$), подобные существующим в паре серы, но в соответствии с меньшей прочностью $Se_n$(г) положения этих равновесий смещены в область существования малоатомных молекул.

Теллур встречается в основном в двух модификациях – аморфной темно-коричневой и серебристо-белой, по внешнему виду похожей на металл (т.пл. 449,5 °C, т.кип. 990 °C, $\rho = 6{,}2$ г/см$^3$, полупроводник). Пар теллура состоит в основном из молекул $Te_2$.

Полоний – серебристо-белый блестящий металл (т.пл. 254 °C, т.кип. 962 °C, $\rho = 9{,}4$ г/см$^3$).

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов Se, Te, Po в основном состоянии $ns^2np^4$, где $n = 4$ (Se), 5 (Te), 6(Po). Поэтому для этих элементов, как и для серы, возможны степени окисления от −2 до +6, но если состояние $S^{+6}$ типично, то соединений $Po^{+6}$ выделить не удалось. В ряду S–Se–Te–Po усиливается восстановительная и уменьшается окислительная активность. В частности, реакция

$$S(\text{ромб.}) + H_2Se(г) = H_2S(г) + Se(к, \text{серый}); \quad \Delta G^\circ = -54 \text{ кДж}$$

показывает, что сера – более сильный окислитель, чем селен.

Селен, теллур и их соединения очень ядовиты.

5. Соединения. С водородом Se и Te образуют соответственно селеноводород $H_2Se$, т.пл. −66 °C, т.кип. −42 °C, и теллуроводород $H_2Te$, т.пл. −51 °C, т.кип. −2 °C. Это очень ядовитые газы с неприятным запахом. Из них $H_2Se$ можно получить прямым синтезом при 400 °C, для $H_2Te$ ($\Delta G_f^\circ = +85$ кДж/моль) это невозможно. Удобным лабораторным способом получения $H_2Se$ и $H_2Te$ является синтез $Al_2Se_3$ и $Al_2Te_3$ (поджиганием в тигле смеси порошкообразных элементных веществ) и последующий гидролиз этих соединений.

Восстановительная активность водородных соединений в ряду $H_2S$–$H_2Se$–$H_2Te$ увеличивается. В водных растворах $H_2Se$ и $H_2Te$ быстро окисляются кислородом воздуха:

$$2H_2Э + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Э$$

Растворенные в воде $H_2Se$ и $H_2Te$ являются кислотами. Теллуроводород проявляет более сильные кислотные свойства: для $H_2Se$ $K_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$, для $H_2Te$ $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$. Для $H_2Se$ известны и кислые, и средние соли, для $H_2Te$ – только средние.

Существуют полиселениды и полителлуриды металлов $M_2^+Э_n$ ($n = 2 \div 6$), но $H_2Э_n$ не получены.

При нагревании Se и Te с кислородом образуются диоксиды $SeO_2$ и $TeO_2$. Это кристаллические вещества. В ряду $SO_2$–$SeO_2$–$TeO_2$–$PoO_2$ кислотный характер оксидов ослабляется. Это проявляется, в частности, в значительном уменьшении растворимости в воде при переходе от $SO_2$ к $TeO_2$. Кроме того, если $SeO_2$ – кислотный оксид, то $TeO_2$ – амфотерный, он растворяется не только в растворах щелочей, но и в кислотах с образованием гидроксо- и

оксосолей $Te_2O_3(OH)NO_3$, $Te_2O_3(OH)ClO_4$, $Te_2O_3SO_4$ и др. При взаимодействии $SeO_2$ и $TeO_2$ с водой образуются селенистая $H_2SeO_3$ и теллуристая $H_2TeO_3$ кислоты. Последняя существует только в разбавленном растворе, из концентрированных растворов выпадает малорастворимый гидрат $TeO_2 \cdot xH_2O$. Селенистую и теллуристую кислоты удобно получать окислением Se и Te с помощью конц. $HNO_3$. Оксид полония $PoO_2$ образует амфотерный гидроксид $PoO(OH)_2$.

В отличие от $S^{+4}$ для соединений $Se^{+4}$, $Te^{+4}$ окислительные свойства более характерны, чем восстановительные. Так, легко протекают реакции

$$H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + Se\downarrow + H_2O$$
$$H_2TeO_3 + 2H_2SO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + Te\downarrow + H_2O$$

в результате которых выделяются красный и черный осадки селена и теллура.

В ряду $H_2SO_3$–$H_2SeO_3$–$H_2TeO_3$ сила кислот уменьшается ($K_1$ соответственно равна $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-6}$), причем у селенистой кислоты проявляются очень слабо выраженные основные свойства. Так, при взаимодействии $H_2SeO_3$ с безводной $HClO_4$ образуется соль $[Se(OH)_3]^+(ClO_4)^-$. Теллуристая кислота амфотерна.

Селениты получают нейтрализацией растворов $H_2SeO_3$, теллуриты – растворением $TeO_2$ в растворах щелочей. Для $H_2SeO_3$ и $H_2TeO_3$ характерно образование изополисоединений типа $M_2O \cdot nЭO_2$, $n$ равно 2 и 4 (Se) и 2, 3, 4, 6 (Te).

Окислением $Se^{+4}$ и $Te^{+4}$ или $Se^0$ и $Te^0$ сильными окислителями получают селеновую $H_2SeO_4$ и теллуровую $H_6TeO_6$ кислоты:

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SeO_4 + H_2O$$
$$Te + HClO_3 + 3H_2O \longrightarrow H_6TeO_6 + HCl$$

Это кристаллические вещества. Кислота $H_2SeO_4$, подобно $H_2SO_4$, смешивается с водой в любых соотношениях, $H_6TeO_6$ ограниченно растворима (25% при 20 °С). Концентрированные растворы $H_2SeO_4$ вязкие, похожие на $H_2SO_4$.

Селеновая кислота $H_2SeO_4$ по силе ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) близка к $H_2SO_4$, $H_6TeO_6$ значительно слабее ($K = 2 \cdot 10^{-8}$). Селенаты похожи на сульфаты, а теллураты сильно отличаются от них (теллураты известны как производные $H_2TeO_4$, так и $H_6TeO_6$).

Обе рассматриваемые кислоты – сильные окислители, причем как окислитель $H_2SeO_4$ сильнее, чем $H_6TeO_6$.

Кипячением селената калия с жидким триоксидом серы получают триоксид селена $SeO_3$:

$$K_2SeO_4 + SO_3 \longrightarrow K_2SO_4 + SeO_3$$

При обезвоживании $H_6TeO_6$ при ≈300 °С образуется $TeO_3$. Триоксид селена $SeO_3$ – белое кристаллическое вещество, т. пл. 121 °С, гигроскопичен, очень сильный окислитель, легко разлагается при 180 °С на $SeO_2$ и $O_2$. Интенсивно поглощает воду, превращаясь в $H_2SeO_4$. Триоксид теллура $TeO_3$ мало растворим в воде, растворимость повышается при нагревании.

Соединения с галогенами ($SeF_6$, $SeF_4$, $Se_2Cl_2$, $Se_2Br_2$, $TeF_6$, $TeF_4$, $TeCl_2$, $TeBr_2$, $PoCl_2$, $PoCl_4$, $PoBr_2$, $PoBr_4$ и др.) можно получить прямым синтезом. Галогениды $SeГ_n$ напоминают галогениды серы; $TeГ_n$ ближе по свойствам к солям, чем к галогенангидридам; $PoГ_n$ являются солями.

При взаимодействии $SeCl_4$ с $SeO_2$ образуется селенилхлорид $SeOCl_2$ (ж).

**6. Применение.** Селен и многие селениды и теллуриды (ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe, PbTe и др.) используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов, применяют как полупроводники (в термоэлементах, солнечных батареях и др.).

Соединения $SeO_2$ и $SeOCl_2$ используют в органических синтезах. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.



*Дополнение*

**Сера**

$w = -2$

Сульфиды. Солеобразные: $Li_2S$ (т. пл. 950 °С), $Na_2S$ (1180), $K_2S$ (912), ZnS (1775), CdS (1475). Ковалентные: $B_2S_3$ (т. пл. 310 °С), $P_4S_5$ (288). Металлоподобные: TiS, $Fe_{1-x}S$, CrS.

Гидросульфиды. LiHS – разл. при 50 °С, NaHS – т. пл. 350 °С, $NaHS \cdot 3H_2O$ – т. пл. 22 °С, $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$ – разл. при 15 °С, $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$ – разл. при 50 °С.

$w = -2/n$

Полисульфиды. $Na_2S_2$ (т. пл. 490 °С), $Na_2S_4$ (286), $Na_2S_5$ (253); $K_2S_2$ (520), $K_2S_2 \cdot 3H_2O$, $K_2S_3$ (292), $K_2S_4$ (159), $K_2S_4 \cdot 2H_2O$, $K_2S_5$ (211), $K_2S_5 \cdot 5H_2O$, $K_2S_6$ (196); $Cs_2S_2$ (460), $Cs_2S_3$ (217), $Cs_2S_5$ (210), $Cs_2S_6$ (185); $BaS_3$ – разл. при 554 °С.

$w = +1$

Галогениды. $S_2F_2$, т. пл. −133 °С, т. кип. −15 °С; $S_2Br_2$ (ж), т. пл. −40 °С. В молекуле $S_2F_2$ $d(S-S) = 186$ пм, $d(S-F) = 160$ пм, $\angle FSS$ 108°; в молекуле $S_2Br_2$ $d(S-Br) = 224$ пм, $\angle BrSS = 105°$.

$w = +3$

Нитрид серы $S_4N_4$ (рис. 3.51) – твердое вещество золотистого цвета, т. пл 179 °С, взрывоопасен.

$w = +4$

Тетрафторид серы $SF_4$ (рис 3.52*а*), т. пл. −121 °С, т. кип. −37 °С. Фторонитриды. $(NSF)_4$ (рис. 3.52*б*), т. пл. 153 °С с разл., $(NSF)_3$ (рис. 3.53*в*), т. пл. 74 °С, т. кип. 93 °С; NSF, т. пл. −89 °С, т. кип. 0 °С.

Тионилгалогениды. $SOF_2$, т. пл. −129 °С, т. кип. −44 °С; $SOBr_2$ – оранжевый, т. пл. −52 °С, т. кип. 138 °С с разл.

$w = +5$

Дитионаты. $Li_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, $K_2S_2O_6$, $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, $MnS_2O_6$, $CaS_2O_6 \cdot 4H_2O$, в анионе $d(S-O) = 143$ пм, $d(S-S) = 215$ пм.

Димер пентафторида серы $S_2F_{10}$ (рис. 3.53), т. пл. −60 °С, т. кип. 29 °С, $d(S-S) = 221$ пм, $d(S-F) = 156$ пм, не реагирует с $H_2O$ при комнатной температуре, при нагревании распадается на две молекулы $SF_5$.

$w = +6$

Сульфаты. $Na_2SO_4$, т. пл. 884 °С, т. кип. 1430 °С; $K_2SO_4$, т. пл. 1076 °С, т. кип. > 2000 °С; $MgSO_4$, разл. при 1155 °С; $CaSO_4$, т. пл. 1450 °С; $BaSO_4$, т. пл. 1580 °С. Анион $SO_4^{2-}$ – тетр., $d(S-O) = 148$ пм.

Гидросульфаты. $NaHSO_4$, т. пл. 315 °С; $NaHSO_4 \cdot H_2O$; $KHSO_4$, т. пл. 210 °С.

Сульфурилфторид $SO_2F_2$, т. пл. −137 °С, т. кип. −51 °С. Фторсульфоновая кислота $HSO_3F$, т. пл. −87 °С,

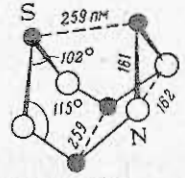
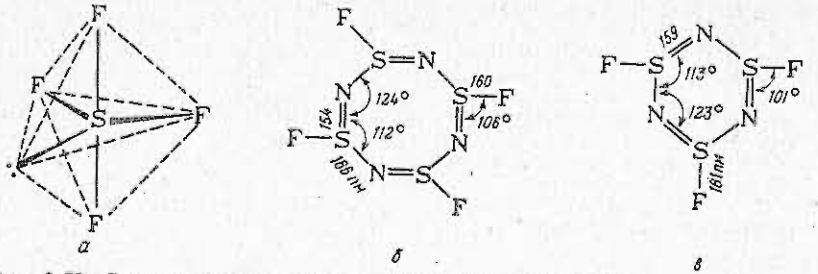



Рис. 3.51. Строение молекулы нитрида серы




*а* *б* *в*

Рис. 3.52. Строение молекул $SF_4$ (*а*), $(NSF)_4$ (*б*), $(NSF)_3$ (*в*)

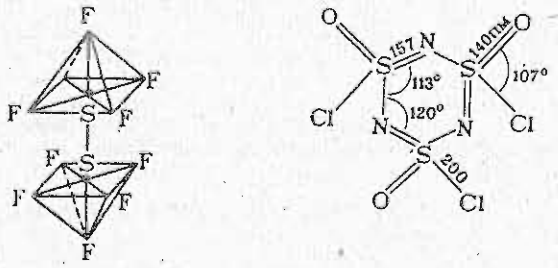



Рис. 3.53. Строение молекулы $S_2F_{10}$

Рис. 3.54. Строение молекулы $(NSOCl)_3$

т. кип. 169 °С, в отличие от $HSO_3Cl$ устойчива в водном растворе, очень сильная кислота.

Оксид-тетрафторид серы $SOF_4$, т. пл. −100 °С, т. кип. −49 °С, молекула – тригональная бипирамида, $d$(S–O) = 142 пм, $d$(S–F) = 155 пм (аксиальное) и 158 пм (экваториальное), ∠FSF = 181° (аксиальный) и 123° (экваториальный).

Сульфамид $SO_2(NH_2)_2$, т. пл. 92 °С, раств. в $H_2O$. Амидосульфоновая кислота $HSO_3(NH_2)$, т. пл. 205 °С, $K = 10^{-1}$.

Галогениды сульфанура $(NSOF)_3$ (рис. 3.54) существуют в двух формах: $\alpha$-форма («кресло») и $\beta$-форма («ванна»); $\alpha$-$(NSOF)_3$, т. пл. 17 °С, т. кип. 138 °С; $\beta$-$(NSOF)_3$, т. пл. 13 °С, т. кип. 138 °С; $\alpha$-$(NSOCl)_3$, т. пл. 145 °С; $\beta$-$(NSOCl)_3$, т. пл. 48 °С.

Селен, теллур, полоний

$w = +1$

Галогениды. $Se_2Cl_2$ – красно-коричневая вязкая жидкость, т. пл. −85 °С, т. кип. 127 °С; $Se_2Br_2$ – красная вязкая жидкость, т. кип. 225 °С.

$\alpha$-TeI – в реш. содержатся плоские молекулы $Te_4I_4$, $\beta$-TeI – в реш. цепи атомов:

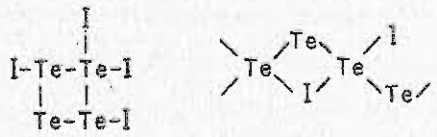
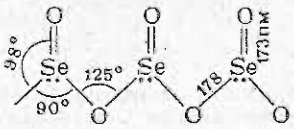





Рис. 3.55. Кристаллическая структура $SeO_2$




$w = +2$

Селеносульфат натрия $Na_2SeSO_3$.

Селено- и теллуруполитионаты*. $M_2[SeS_2(SO_3)_2]\cdot 1{,}5\ H_2O$ (M = Na, $NH_4$, Rb, Ba/2), анион содержит цепь –S–S–Se–S–S–. $M_2[Se_2(SO_3)_2]$; $M_2[Se(SO_3)_2]$; тиоселенат натрия $Na_2SSeO_3$, $H_2SSeO_3\cdot 2H_2O$; $M_2[TeS_2(SO_3)_2]\cdot 1{,}5\ H_2O$ (M = $NH_4$, K, Rb);

$K_2[Se(SCN)_3]_2\cdot H_2O$, $K_2[Se(SeCN)_3]_2\cdot H_2O$.

Дигалогениды. $TeCl_2$ – зеленый, т. пл. 208 °С, т. кип. 328 °С; $TeBr_2$ – коричневый, т. пл. 280 °С, т. кип. 340 °С. Молекулы $TeI_2$ угловые, $d$(Te–I) = 236 пм (Cl) и 251 пм (Br), ∠ITeI = 72 ° (Cl) и 98 ° (Br); $PoCl_2$ – красный, возг. при 196 °С; $PoBr_2$(к) – коричневый.

Сульфиды. $Se_4S_4$ – красный, т. пл. 113 °С; $Se_2S_6$ – оранжевый, т. пл. 122 °С, $TeS_7$ – молекулы представляют собой циклы $(Te_nS_{8-n})$; PoS – черный, не раств. в $H_2O$, раств. в конц. HCl и $(NH_4)_2S$ (р).

Сульфит полония $PoSO_3$ (к) – красный.

$w = +4$

Диоксид селена $SeO_2$ (рис. 3.55) – белые гигроскопичные иглы, возг. при 337 °С. Селенистая кислота $H_2SeO_3$ – т. пл. 70 °С, в реш. сетка из пирамид ($SeO_3$), $d$(Se–O) = 164 пм, $d$(Se–OH) = 174 пм. Селениты $Na_2SeO_3\cdot 5H_2O$; $Ag_2SeO_3$, ПР = $10^{-15}$.

Галогениды селенила. $SeOF_2$ – бесцветный, т. пл. 5 °С, т. кип. 125 °С, $\mu = 0{,}95\cdot 10^{-29}$ Кл·м; $SeOCl_2$ – желтый, т. пл. 11 °С, т. кип. 179 °С (с разл.), $\mu = 0{,}87\cdot 10^{-29}$ Кл·м; $SeOBr_2$ – оранжевый, т. пл. 42 °С, т. кип. 217 °С (с разл.). Молекулы $SeOI_2$ пирамидальные, $d$(Se–O) = 158 лм, $d$(Se–F) = 173 пм, ∠OSeF = 105°, ∠FSeF = 92°.

Тетрагалогениды селена. $SeF_4$, молекула – незавершенная тригон. бипирамида, $d$(Se–F) = 176 пм (аксиальное) и 168 пм (экваториальное), ∠FSeF = 169° и 100°, т. пл. −10 °С, т. кип. 108 °С, $\mu = 0{,}59\cdot 10^{-29}$ Кл·м; $SeCl_4$ – молекула тетр., возг. при 196 °С; $SeBr_4$ (к) – желтый.

Диоксид теллура $TeO_2$, $\alpha$-форма – реш. рутила, $\beta$-форма – искаженная реш. брукита ($TiO_2$), т. пл. 733 °С, т. кип. 1260 °С, образует стекловидную фазу.

Теллуристая кислота $H_2TeO_3$ (к) – мало раств. в $H_2O$ ($10^{-5}$ моль/л), $K_b = 10^{-11}$ теллурит натрия $Na_2TeO_3$ (к). Полителлуриты: $Na_2Te_2O_5\cdot 3H_2O$ (к); $Na_2Te_3O_7\cdot 5H_2O$; $Na_2Te_4O_9\cdot 5H_2O$, образованию полителлуритов благоприятствует понижение pH среды.

Тетрагалогениды теллура. $TeF_4$ – белый, т. пл. 130 °С; $TeCl_4$, т. пл. 224 °С, т. кип. 390 °С; $TeBr_4$ – оранжевый, т. пл. 380 °С, т. кип. 421 °С; $TeI_4$ (к) – серый, разл. при 100 °С.

Диоксид полония $PoO_{2\pm x}$ – реш. $CaF_2$, красный, возг. при 885 °С. Оксид-гидроксид полония $PoO(OH)_2$ – светло-желтый, мало раств. в $H_2O$. Полониты $M_2PoO_3$ (к); сульфат полония $Po(SO_4)_2\cdot nH_2O$.

---

* В данной рубрике указаны родственные соединения, в некоторых из них степень окисления Se и Te можно считать равной +2.

Тетрагалогениды полония. $PoCl_4$ – желтый, т. пл. 300 °С, т. кип 390 °С; $PoBr_4$ – красный, т. пл. 360 °С, $PoI_4$ (к) – черный, не раств. в $H_2O$.

$w = +6$

Триоксид селена, $\alpha$-$SeO_3$ – реш. состоит из 8-членных циклов $(SeO_3)_4$, $d$(Se–O) = 156 пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), $\beta$-$SeO_3$ – реш. состоит из цепей групп $(SeO_3)$; $SeO_3$(г) – молекула треугольная, $d$(Se–O) = 169 пм.

Селеновая кислота $H_2SeO_4$ – в реш. гофрированные слои искаженных тетраэдров, $d$(Se–O) = 157 ÷ 165 пм, т. пл. 62 °С, при 70 °С разл. на $H_2SeO_3$ и $O_2$; безводная $H_2SeO_4$ при нагревании раств. Au, смесь $H_2SeO_4$ + HCl раств. Pt, образует гидраты с 1, 2, 4 и $6H_2O$. Гидроселенат калия $KHSeO_4$ (к). Селенаты: $Na_2Se_2O_4 \cdot 10H_2O$ (к); $BaSeO_4$ (к) не раств. в $H_2O$. Полиселеновые кислоты: $H_2Se_2O_7$ – т. пл. 19 °С; $H_4Se_3O_{11}$ – т. пл. 25 °С (с разл.); $H_2Se_3O_{10}$ – т. пл. 39 °С (с разл.).

Оксид-фторид селена $SeO_2F_2$ – очень реакционноспособный газ, т. пл. –100 °С, т. кип. –8 °С, гексафторид селена $SeF_6$ – молекула окт., $d$(Se–F) = 170 пм, т. пл. –35 °С (под давлением), возг. при –46 °С.

Триоксид теллура, $\alpha$-$TeO_3$ (ам) – желтый, разл. при 400 °С на $TeO_2$ и $O_2$, $\beta$-$TeO_3$ (к) – серый.

Аллотеллуровая кислота $H_2TeO_4$ образуется при нагревании $H_6TeO_6$ в запаянной трубке, вязкая жидкость, полимер, неограниченно раств. в $H_2O$, в растворе постепенно превращается в $H_6TeO_6$. Теллуровая кислота $H_6TeO_6$ – в реш. окт. анионы, $d$(Te–O) = 192 пм, т. пл 136 °С; $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$.

Гидротеллураты. $Na_2H_4TeO_6$ (к), $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$ (к). Теллураты: $M_6TeO_6$ (M = Li, Na, Ag, Hg/2); $Ag_6TeO_6$ и $Hg_3TeO_6$ не раств. в $H_2O$.

Гексафторид теллура $TeF_6$ – молекула окт., $d$(Te–F) = 182 пм, т. пл. –38 °С (под давлением), возг. при –39 °С, гидролизуется.

## 7.7. ПОДГРУППА VIIA (ВОДОРОД, ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД, АСТАТ)

### 7.7.1. Водород

Водород занимает особое положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Его условно размещают в IA или VIIA подгруппе, поскольку он проявляет сходство и с щелочными металлами, и с галогенами. Рассмотрение свойств водорода в данном разделе обусловлено тем, что общее число признаков, объединяющих его с галогенами, больше (см. ниже).

1. **Характерные степени окисления.** Принято считать, что в соединениях с более электроотрицательными элементами водород имеет степень окисления +1; в гидридах активных металлов содержатся катионы $H^-$.

2. **Природные ресурсы.** Содержание водорода в земной коре составляет 1,0% (масс.) или 16% (ат.). Водород в основном находится в виде $H_2O$. В свободном состоянии, в виде атомов и в виде молекул $H_2$, он содержится в ничтожном количестве в верхних слоях атмосферы. Немного водорода входит в состав вулканических и природных газов.

Водород – самый распространенный элемент во Вселенной, в атмосфере Солнца его содержание составляет 84%. Он входит в состав всех живых существ. Значительные количества связанного водорода содержат нефть и природный газ.

3. **Получение.** В промышленности водород получают, главным образом, из природного метана. При нагревании (обычно в присутствии катализатора) смеси природного газа, воздуха и водяного пара происходят реакции

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2$$

Указанные процессы называют пароводяной и кислородной конверсией метана. Далее каталитически окисляют CO водяным паром (конверсия оксида углерода):

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Катализатором служит оксид железа $Fe_2O_3$ с активирующими добавками ($Cr_2O_3$, $Al_2O_3$, $K_2O$ и др.). Диоксид углерода удаляют промывкой газовой смеси водой под давлением и окончательно поглощением растворами щелочей.

Помимо метана для получения $H_2$ конверсией используют генераторный ($CO + N_2$) и водяной ($CO + H_2$) газы. Водород высокой чистоты получают электролизом воды (см. разд. 7.6.1).

В лаборатории водород поставляют с производства в стальных баллонах. Небольшие количества водорода получают в аппарате Киппа действием HCl или $H_2SO_4$ на Zn. Цинк обычно содержит примеси As, Sb и др., поэтому выходящий из аппарата водород немного загрязнен $AsH_3$ и другими газами. Очень чистый водород можно получить в лаборатории электролизом раствора KOH.

4. **Свойства.** В свободном состоянии водород существует в виде простого вещества $H_2$ (возможно получение атомного водорода, см. ниже). В соответствии с электронной конфигурацией атома водорода $1s^1$ для него возможен сдвиг его электрона к более электроотрицательному атому и, наоборот, смещение электрона другого атома к атому водорода (стремление образовать замкнутую оболочку $1s^2$). Таким образом, для водорода возможны степени окисления –1, 0, +1, т. е. он может вести себя аналогично и элементам подгруппы IA, и элементам подгруппы VIIA. С щелочными элементами его объединяет сходство атомного спектра, тенденция к образованию в растворе ионов $H^+$ (отсюда восстановительная активность, в частности, способность вытеснять неактивные металлы из различных соединений, в том числе, обычно под давлением из растворов их солей), а также способность взаимодействовать с неметаллами.

С галогенами водород связывает гораздо большее число признаков: газообразное состояние (при обычных условиях), двухатомность молекул простого вещества, ковалентность связи в молекуле $H_2$, наличие в большинстве соеди-

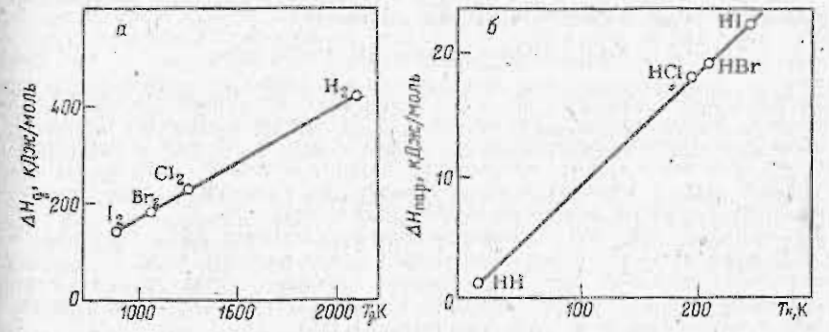



Рис. 3.56. Взаимосвязь между температурами и теплотами диссоциации газообразных простых веществ $H_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$ (*а*) и между температурами кипения и теплотами парообразования жидких соединений $H_2$, HCl, HBr, HI (*б*)

нений полярных связей, например, HCl в отличие от NaCl неэлектропроводен (как в газообразном, так и в жидком и твердом состояниях), близость значений энергий ионизации. К перечисленным признакам можно прибавить и другие, в частности, сходство гидридов с галогенидами, а также закономерное изменение свойств в ряду водород – галогены (рис. 3.56). Можно привести много других аналогичных примеров линейной взаимосвязи свойств в ряду $H_2$–$Г_2$. В ряду водород – щелочные металлы подобные зависимости обычно не наблюдаются.

Сказанное не означает абсолютного подобия $H_2$ и $Г_2$; речь идет лишь о неполной аналогии. Нельзя забывать об уникальности $H_2$, обусловленной его особенностью – положением водорода в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, одноэлектронностью атома и отсутствием электронов у положительного иона.

Таким образом, хотя водород является элементом, не имеющим себе подобных, он отчасти сходен с щелочными металлами, однако более всего он похож на галогены.

Водород – бесцветный газ, без вкуса и запаха, т. пл. −259 °С, т. кип. −253 °С. Мало растворим в воде (0,02 об. ч. $H_2$ на 1 об. ч. $H_2O$ при 0 °С). Плотность твердого водорода равна 0,08 г/см$^3$, это самое легкое твердое вещество. Смесь водорода с кислородом (гремучий газ) весьма опасна, при поджигании она взрывает с большой силой.

Молекулы $H_2$ – наиболее легкие, и при одной и той же температуре их средняя скорость движения выше, чем молекул других газов. Поэтому водород является наименее вязким, наиболее теплопроводным и легко диффундирующим газом.

Характерной особенностью водорода является способность растворяться в металлах, особенно в Pd, Ni, Pt. При этом происходит распад молекул $H_2$ на атомы и ионизация последних. В результате образуются твердые фазы с металлической проводимостью, содержащие $H^+$ (электроны атомов водорода, подобно валентным электронам металла, делокализованы).

При действии на $H_2$ при пониженном давлении тлеющего электрического разряда образуется атомный водород. Он существует около секунды. Сравнительная устойчивость атомного водорода обусловлена тем, что двойные столкновения атомов H не приводят к образованию молекул $H_2$, для этого необходимы столкновения трех атомов, чтобы выделяющаяся при образовании $H_2$ энергия была сообщена в виде кинетической энергии третьему атому, который уходит из сферы реакции. Поэтому атомы H обычно претерпевают миллионы столкновений прежде, чем прореагируют.

Атомный водород проявляет большую химическую активность. При обычных условиях он соединяется с $N_2$, S, P, As, например:

$$As(к) + 3H(г) = AsH_3(г);\ \Delta G^\circ = -541\ кДж$$

Для водорода известны три изотопа $^1_1H$, $^2_1H$ и $^3_1H$. Им даны специальные названия и обозначения: $^1_1H$ – протий H, $^2_1H$ – дейтерий D, $^3_1H$ – тритий T. Первые два изотопа встречаются в природе, третий получен искусственно. Обычно различия в химических свойствах изотопов ничтожно малы, но так как отношение масс у изотопов водорода больше, чем у изотопов других элементов, изотопы водорода химически заметно отличаются.

Содержание дейтерия в природном водороде составляет 0,02%. Впервые он был получен в значительных количествах в виде тяжелой воды $D_2O$ путем электролиза природной воды. При электролизе воды разряд $H^+$ происходит значительно быстрее, чем $D^+$, поэтому в остатке после разложения электролизом большого количества воды накапливается $D_2O$.

В настоящее время дейтерий получают ректификацией жидкого водорода и по так называемому двухтемпературному сероводородному методу, в основе которого лежит реакция изотопного обмена

$$HDS + H_2O \rightleftharpoons HDO + H_2S$$



константа равновесия которой при 30 и 120 °С равна соответственно 2,31 и 1,86.

Тяжелая вода $D_2O$ по физико-химическим свойствам отличается от $H_2O$: т. пл. 3,82 °С, т. кип. 101,42 °С, плотность 1,1050 г/см$^3$ (20 °С). Заметно различаются также энтальпия растворения солей в $H_2O$ и $D_2O$, константа диссоциации кислот и другие характеристики растворов.

Тритий синтезируют, действуя на литий нейтронами, получаемыми в атомном реакторе:

$$^6_3Li + {}^1_0n \longrightarrow {}^4_2He + {}^3_1H$$

Тритий радиоактивен, подвергается $\beta$-распаду:

$$^3_1H \longrightarrow {}^3_2He + e^-$$

Период полураспада трития составляет 12,5 лет.

Для водорода характерен особый вид аллотропии (орто- и пара-формы), связанный с различной ориентацией ядерных спинов в молекуле $H_2$. В молекулах ортоводорода (т. пл. −259,20 °С, т. кип. −252,76 °С) ядерные спины направлены одинаково, у параводорода (т. пл. −259,32 °С, т. кип. −252,89 °С) – противоположно друг другу.

При комнатной температуре водород представляет собой равновесную смесь орто- (≈75%) и пара-формы (≈25%). Разделить их можно путем адсорбции на активном угле при температуре жидкого азота. Активный уголь катализирует превращение ортоводорода в параводород. При низких температурах равновесие ортоводород $\rightleftharpoons$ параводород сдвинуто в сторону образования параводорода. Десорбированный параводород при комнатной температуре превращается в ортоводород до тех пор, пока не образуется указанная равновесная смесь. Однако это превращение без катализатора идет очень медленно, что дает возможность изучить отдельно свойства орто- и параводорода.

Квантово-механическим расчетом показано, что при очень высоком давлении водород должен переходить в металлическое состояние, это предсказание несколько десятилетий не имело экспериментального подтверждения. Возможность такого перехода была доказана получением металлической формы водорода при давлении ≈250 ГПа.

5. Соединения. Реакции с водородом и образующиеся соединения рассматриваются при описании каждого элемента, поэтому здесь дан только краткий обзор соединений водорода.

Соединения водорода с металлами и неметаллами могут быть подразделены на три большие группы: солеподобные гидриды активных металлов (LiH, $CaH_2$ и др.), ковалентные водородные соединения *p*-элементов ($B_2H_6$, $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$, HF и др.) и металлоподобные фазы, образуемые *d*- и *f*-элементами; последние обычно являются нестехиометрическими соединениями, и часто трудно решить, относить ли их к индивидуальным соединениям или к твердым растворам (например, гидрид титана состава $TiH_{1,607 \div 2,00}$). Известны также соединения, занимающие промежуточное положение между указанными тремя группами.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов – это твердые соединения, связь в которых близка к ионной. Летучие водородные соединения бора и элементов подгрупп IVA – VIIA газообразны; в них связь близка к ковалентной. Многие гидриды элементов II и III групп (Be, Mg, Al) образуют за счет водородных связей полимеры: $(MgH_2)_n$, $(InH_3)_n$.

Известны и комплексные гидриды, например $Li[BH_4]$, $Al[BH_4]_3$. Они могут быть получены взаимодействием простых гидридов.

Рассматривая водородные соединения *p*-элементов, можно сделать следующее обобщение: в пределах каждой подгруппы элементов прочность водородных соединений обычно уменьшается; в пределах каждого периода их прочность и кислотность возрастают. Эти выводы соответствуют закономерностям

изменения электроотрицательности соответствующих элементов и радиуса их атомов (ионов) в пределах групп и периодов.

Кислотно-основные свойства водородных соединений *p*-элементов в водном растворе определяются тем, какое из направлений ионизации преобладает

$$H_nЭ + H_2O \longrightarrow \left| \begin{array}{l} \rightleftharpoons H_{n-1}Э^- + H_3O^+ \\ \rightleftharpoons H_{n+1}Э^+ + OH^- \end{array} \right.$$

Так, для HCl имеет место кислотная ионизация: взаимодействие протона с $O^{-2}$ сильнее, чем с $Cl^-$, поэтому молекулы $H_2O$ оттягивают $H^+$ от молекулы HCl. Наоборот, молекула $NH_3$ может отнять протон у молекулы $H_2O$ и превратиться в $NH_4^+$. Чем менее прочно удерживает молекула $H_nЭ$ частицы H, тем труднее присоединить ей дополнительный протон. Поэтому, например, основаниями являются $NH_3$ по отношению к $H_2O$ и $PH_3$ по отношению к сильным кислотам, а $AsH_3$ не является основанием даже по отношению к самым сильным кислотам.

Водородные соединения *s*- и *p*-элементов по их отношению к $H_2O$ (при комнатной температуре) можно разделить на шесть типов.

1. Солеобразные гидриды, они отличаются высокой прочностью (для $CaH_2$ $\Delta G_f^\circ = -136$ кДж/моль). Это кристаллические соединения, содержащие легкополяризуемые анионы $H^-$, отличающиеся высокой активностью (сказывается небольшое сродство атома водорода к электрону). Они быстро взаимодействуют с водой:

$$CaH_2(к) + 2H_2O(ж) = Ca(OH)_2(к) + 2H_2(г);\ \Delta G^\circ = -288\ кДж$$

2. Водородные соединения элементов подгруппы бора и некоторые другие, медленно реагирующие с водой:

$$SiH_4(г) + 4H_2O(ж) = H_4SiO_4(к) + 4H_2(г);\ \Delta G^\circ = -832\ кДж$$

3. Водородные соединения C, Ge, Sn, P, As, Sb, не реагирующие с водой:

$$CH_4(г) + 3H_2O(ж) = H_2CO_3(р) + 4H_2(г);\ \Delta G^\circ = 139\ кДж$$

(сказывается электроположительность H в $ЭH_n$ и в $H_2O$).

4. Водородное соединение азота – аммиак $NH_3$; взаимодействие с $H_2O$ протекает незначительно, так как знаки эффективных зарядов H в $NH_3$ и $H_2O$ совпадают.

5. Водородные соединения элементов подгруппы серы, в водном растворе они являются слабыми кислотами.

6. Водородные соединения элементов подгруппы хлора, в водном растворе они являются сильными кислотами.

**6. Применение.** Водород в больших количествах применяется в химической промышленности (синтез аммиака, метанола и других веществ), в пищевой промышленности (производство маргарина), в металлургии для получения железа прямым восстановлением железной руды.

Водород обладает наибольшей теплотворной способностью из всех известных топлив. Жидкий водород используется в ракетной технике. Атомный водород применяют при обработке тугоплавких металлов, в атомно-водородных горелках. Гидрид лития используют как компонент ракетного топлива и в органических синтезах.

Жидким водородом наполняют пузырьковые камеры, регистрирующие элементарные частицы и их превращения. Для работы этих устройств требуются в год десятки тонн жидкого $H_2$.

Тяжелая вода является весьма эффективным замедлителем нейтронов в ядерных реакторах. Дейтерий широко применяют в научных исследованиях. В дейтериево-тритиевой смеси проводят управляемую термоядерную реакцию.

Использование водорода имеет большие перспективы. Водород может служить универсальным источником энергии, получаемой как при непосредственном его сжигании, так и в топливных элементах. Подсчитано, что энергетические затраты на перекачивание водорода по трубопроводам меньше, чем потери энергии в линиях электропередачи. При сгорании водорода образуется только вода и атмосфера остается чистой. Водород с успехом может быть использован как топливо для автотранспорта и в авиации. Разрабатываются различные варианты «водородной энергетики», которая должна получить широкое развитие в будущем. Может быть значительно расширено применение водорода как восстановителя в металлургии.



## 7.7.2. Фтор

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Фтор – наиболее электроотрицательный элемент, во всех соединениях он проявляет степень окисления –1. Наибольшее значение имеют его соединения: фтороводород HF и фториды $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, $CaF_2$, NaF, KF, $KHF_2$, $Na_3[AlF_6]$, $UF_6$.

**2. Природные ресурсы.** Содержание фтора в земной коре составляет $6{,}0 \cdot 10^{-2}$%. В свободном состоянии он не встречается. Важнейшими минералами, содержащими фтор, являются флюорит (плавиковый шпат) $CaF_2$ и фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$.

**3. Получение.** Фтор получают электролизом расплава $KF \cdot HF$ (при 250 °C) или $KF \cdot 2HF$ (при 100 °C). Процесс проводят в медных или стальных электролизерах, катоды – медные или стальные, аноды – угольные (эти материалы не разрушаются фтором при температуре электролиза).

Аппараты и коммуникации для работы со фтором обычно изготавливают из меди или никеля. Никель – наиболее стойкий по отношению к фтору металл (он покрывается очень прочной пленкой фторида, предотвращающей дальнейшее взаимодействие).

**4. Свойства.** Фтор – светло-желтый газ с резким, очень неприятным запахом, т. пл. –219 °C, т. кип. –183 °C. Фтор и его соединения сильно ядовиты (исключение составляют $CF_4$, $SF_6$ и некоторые другие химически инертные вещества).

Вместе с хлором, бромом и иодом фтор образует семейство *галогенов*.

Электронное строение атома фтора: $1s^2 2s^2 2p^5$.

Атом фтора не имеет свободных *d*-орбиталей. Поэтому он образует только одну ковалентную связь.

Все соединения фтора, в том числе кислородные, содержат $F^{-1}$. Катион $F^+$ существовать не может: значение первой энергии ионизации атома фтора (1735 кДж/моль) меньше лишь, чем у атомов гелия и неона. Это означает, что если получить катион $F^+$ (химическим путем это неосуществимо, так как фтор наиболее электроотрицательный элемент), то при столкновении с любой частицей, кроме атомов He или Ne, он превратится в атом F.

Исключительная химическая активность фтора обусловлена, с одной стороны, большой прочностью образуемых им связей с атомами других элементов, так, энергия связи $E(H–F) = 566$, $E(Si–F) = 582$ кДж/моль, с другой стороны, низкой энергией связи в молекуле $F_2$, $E(F–F) = 151$ кДж/моль (ср. для $Cl_2$ $E = 238$ кДж/моль). Большая энергия связей Э–F является следствием высокой электроотрицательности фтора и малого размера его атома. Низкое значение энергии связи F–F в молекуле $F_2$, по-видимому, объясняется сильным отталкиванием электронных пар, находящихся на $\pi$-орбиталях, что обусловлено малой длиной связи F–F.

Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы и энергия активации реакций с элементным фтором обычно невелика, поэтому процессы с участием $F_2$ протекают очень быстро. Известно много прочных фторидных комплексов ($[BF_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$ и др.). Большое значение $\Delta G_f^\circ$ обусловливает малую реакционную способность координационно насыщенных соединений фтора ($SF_6$, $CF_4$, перфторалканы и др.).

Фтор – сильнейший окислитель. Он энергично реагирует со всеми простыми веществами (за исключением $O_2$, $N_2$, He, Ne, Ar) с образованием фторидов. Криптон взаимодействует с фтором под действием электрического разряда. Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем, при этом образуется $XeF_4$ и другие фториды ксенона. В атмосфере фтора горят даже такие негорючие в обычном понимании вещества, как асбест и вода. В соединениях с фтором элементы часто проявляют высшие степени окисления.

Реакции со фтором водородсодержащих веществ ($H_2O$, $H_2$, $NH_3$, $B_2H_6$, $SiH_4$, $AlH_3$ и т. д.) сопровождаются образованием фтороводорода HF (сказывается большое значение энергии связи H–F):

$$2NH_3(г) + 3F_2(г) = 6HF(г) + N_2(г); \quad \Delta G^\circ = -1604 \text{ кДж}$$

$$2NH_3(г) + 6F_2(г) = 6HF(г) + 2NF_3(г); \quad \Delta G^\circ = -1772 \text{ кДж}$$

Первая реакция протекает при высоких температурах ($\Delta S > 0$), вторая – при более низких температурах ($\Delta S < 0$).

Большой энергией связи F–Si обусловлена возможность процесса:

$$SiO_2(\alpha\text{-кварц}) + 2F_2(г) = SiF_4(г) + O_2(г); \quad \Delta G^\circ = -716 \text{ кДж}$$

Катализатором этой реакции является $H_2O$; с совершенно сухим кварцем (или стеклом) фтор не взаимодействует.

С водой фтор взаимодействует очень энергично. Реакция в основном протекает по уравнению

$$2H_2O + 2F_2 \longrightarrow 4HF + O_2$$

Кроме кислорода образуются также озон и дифторид кислорода $OF_2$.

*5. Соединения.* Фтор со взрывом взаимодействует с водородом даже при низких температурах и (в отличие от хлора) в темноте с образованием фтороводорода:

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF$$

В промышленности фтороводород получают по реакции:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

Фтороводород HF – бесцветный газ, т. пл. –83 °С, т. кип. 19,5 °С. Очень ядовит. Опасность работы с HF усугубляется тем, что он имеет сравнительно слабый и не такой резкий, как у HCl, запах. Попадание жидкого HF на кожу вызывает тяжелейшее поражение, так как жидкий HF растворяет белки и проникает глубоко внутрь тканей.

Фтороводород и его водные растворы (фтороводородная кислота, или плавиковая кислота – техническое название) разрушают кварц и стекло:

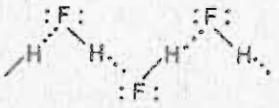
$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF \longrightarrow H_2[SiF_6]$$

Поэтому их хранят в полиэтиленовой посуде.

Фтороводород в жидком и газообразном состояниях значительно ассоциирован вследствие образования сильных водородных связей (см. разд. 2.8). Энергия водородных связей F–H···F–H составляет ≈ 42 кДж/моль, средняя степень полимеризации в газовой фазе (при температуре кипения) ≈ 4.

В кристаллическом состоянии HF имеет цепеобразную структуру:



$\angle HFH = 120°$, $d(F–H) = 100$ пм, $d(F\cdots H) = 155$ пм. Аналогичные зигзагообразные цепи ($\angle HFH = 140°$) имеют и полимеры HF, существующие в газовой фазе.



Жидкий HF – сильный ионизирующий растворитель; растворенные в нем электролиты, за исключением хлорной кислоты $HClO_4$, являются основаниями (см. разд. 6.6). С водой HF смешивается в любых соотношениях. Раствор, содержащий 35,4% HF, является азеотропной смесью.

В разбавленных водных растворах HF устанавливаются равновесия:

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-; \qquad K = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$$

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-; \qquad K = 5{,}1$$

В водном растворе HF является кислотой средней силы. Сопоставление приведенных констант равновесия показывает, что в не очень разбавленных растворах HF содержится больше анионов $HF_2^-$, чем $F^-$. Образованный за счет водородной связи ион $HF_2^-$ имеет линейное строение $(F\cdots H–F)^-$.

При нейтрализации HF гидроксидом калия происходит реакция, в результате которой получается дифторид калия $KHF_2$ ($KF\cdot HF$):

$$2HF + KOH \longrightarrow KHF_2 + H_2O$$

Известны также другие соединения KF с HF (рис. 3.57), а также $NaF\cdot HF$ и $NH_4F\cdot HF$. При действии щелочи на $KHF_2$ образуется фторид:

$$KHF_2 + KOH \longrightarrow 2KF + H_2O$$

Соли HF – фториды – получают, действуя HF на оксиды металлов или гидроксиды, а также синтезом из фтора и соответствующих элементных веществ. Большинство фторидов мало растворимо в воде. Хорошо растворимы в воде фториды $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $NH_4^+$, $Ag^+$, $Sn^{+2}$ и $Hg^{+2}$. Фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления, обычно сильно гидролизуются.

Подобно оксидам, фториды иногда подразделяют на основные, кислотные и амфотерные. К кислотным фторидам относятся фториды элементов подгрупп IVA–VIIA периодической системы. Они реагируют с основными фторидами с образованием комплексных соединений, в которых катион – элемент основного фторида, а элемент кислотного фторида входит в состав комплексного аниона $[ЭF_6]^{n-}$:

$$2NaF + SiF_4 \longrightarrow Na_2[SiF_6]$$

$$KF + SbF_5 \longrightarrow K[SbF_6]$$

Амфотерные фториды, например $AlF_3$, взаимодействуют как с основными, так и с кислотными фторидами также с образованием комплексных фторидов:

$$AlF_3 + 3KF \longrightarrow K_3[AlF_6]$$

$$2AlF_3 + 3SiF_4 \longrightarrow Al_2[SiF_6]_3$$

Известно несколько соединений фтора с кислородом. Устойчивым при комнатной температуре является только дифторид кислорода $OF_2$. Он образуется (наряду с кислородом и озоном) при взаимодействии фтора с водой. Обычно для получения $OF_2$ обрабатывают фтором разбавленный раствор NaOH:

$$2NaOH + 2F_2 \longrightarrow 2NaF + OF_2 + H_2O$$

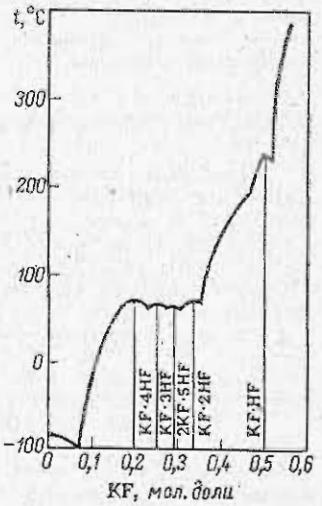



Рис. 3.57. Фрагмент диаграммы состояния системы HF–KF

Дифторид кислорода $OF_2$ – светло-желтый газ (в жидком состоянии желтый), т. пл. −224 °С, т. кип. −145 °С. В воде мало растворим и не реагирует с ней. Поскольку фтор более электроотрицателен, чем кислород, последний в $OF_2$ несет положительный заряд. В этом соединении степень окисления кислорода равна +2. Молекула $OF_2$ имеет угловое строение, $\angle FOF = 103°$, $d(F–O) = 141$ пм. Это очень сильный окислитель (за счет $O^{+2}$):

$$2H_2(г) + OF_2(г) = 2HF(р) + H_2O(ж);\ \Delta H° = -991\ кДж$$

$$4NH_3(г) + 3OF_2(г) = 2N_2(г) + 6HF(р) + 3H_2O(ж);\ \Delta H° = -282\ кДж$$

Соединения фтора с другими галогенами и с благородными газами рассмотрены в следующих разделах.

**6. Применение.** Фтор используют для фторирования органических соединений, синтеза различных хладоагентов (фреонов), получения фторопластов, в частности, тефлона, образующегося при полимеризации тетрафторэтилена. Тефлон характеризуется небольшой плотностью, низкой влагопроницаемостью, большой термической и химической стойкостью, высокими электроизоляционными характеристиками. На тефлон не действуют щелочи и кислоты, даже царская водка. Это незаменимый материал при лабораторных исследованиях, для изготовления аппаратуры в производстве особо чистых веществ, применяется в химической, электронной и других отраслях промышленности. В технике используют также фторсодержащие смазки.

Фтороводородная кислота применяется для травления стекла и удаления песка с металлического литья, для разложения силикатов в химическом анализе, в атомной технике для производства $UF_4$, из которого далее получают металлический уран и $UF_6$ (используемый для выделения изотопа $^{235}_{92}U$), а также для получения различных фторидов в технологии редких элементов (Nb, Ta и др.).

Фтор (а также смесь $F_2 + O_2$) и его соединения $OF_2$, $ClF_3$, $BrF_5$, $FClO_3$ и другие служат окислителями ракетных топлив.

Различные фторсодержащие соединения применяют как средства химической борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Трифторид бора $BF_3$ (активная кислота Льюиса) применяется как катализатор во многих органических синтезах.

Фторапатит в большом количестве идет на производство удобрений, при этом в качестве побочного продукта образуется HF. В настоящее время усиленно разрабатывают способы его утилизации.

В больших количествах производят криолит $Na_3[AlF_6]$, используемый в производстве алюминия.

## 7.7.3. Хлор, бром, иод, астат

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для хлора характерны следующие степени окисления: −1 (хлороводород HCl и хлориды NaCl, KCl и многие др.); +1 (гипохлорит натрия NaClO, хлорная известь $CaOCl_2$); +5 (хлорат калия $KClO_3$); +7 (хлорная кислота $HClO_4$ и перхлораты $KClO_4$, $NaClO_4$, $NH_4ClO_4$ и др.).

Бром проявляет характерные степени окисления −1 (бромоводород HBr и бромиды, в частности, NaBr, KBr); +5 (бромат калия $KBrO_3$).

Для иода характерны степени окисления: −1 (иодоводород HI и иодиды, в частности, KI, $KI \cdot i_2$); +5 (иодат калия $KIO_3$, иодноватый ангидрид $I_2O_5$); +7 [иодная кислота $H_5IO_6$, ортопериодат бария $Ba_5(IO_6)_2$, метапериодаты натрия и калия $NaIO_4$, $KIO_4$].

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет Cl $1{,}7 \cdot 10^{-2}$%, Br $1{,}6 \cdot 10^{-4}$%, I $4 \cdot 10^{-4}$%. Хотя указанное содержание галогенов незначительно, их не причисляют к редким элементам, так как в большей концентрации эти элементы находится в воде морей и океанов.



Хлор входит в состав многих минералов, важнейшие из них галит (каменная соль) NaCl, сильвин KCl, карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Содержание хлора в океанской воде составляет 1,93%.

Соединения иода и брома также растворены в морской воде, но в меньших количествах. Иод содержится в некоторых водорослях, в частности, в ламинарии («морская капуста»), из золы которых иногда получают $I_2$. Промышленным источником брома и иода в нашей стране служат воды ряда соленых озер и нефтеносных скважин.

Хлор и иод – жизненно важные элементы для всех организмов. Хлорид натрия содержится в плазме крови, состав которой близок к составу морской воды, что, видимо, связано с происхождением наземных животных от морских; хлороводород – составная часть желудочного сока, иод необходим для нормального функционирования щитовидной железы и других органов.

**3. Получение.** В промышленности хлор получают электролизом водного раствора хлорида натрия (см. разд. 7.1). В лаборатории хлор поставляется с производства в баллонах. Небольшие количества хлора удобно получать по реакции конц. HCl с оксидом марганца $MnO_2$ или с перманганатом калия $KMnO_4$:

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t} Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Особо чистый хлор получают нагреванием хлорида золота:

$$2AuCl_3 \longrightarrow 2Au + 3Cl_2$$

Из образовавшегося золота можно снова получить $AuCl_3$ действием хлора при низкой температуре. Таким образом, взятое для получения чистого хлора золото можно использовать много раз.

Как уже указывалось, бром получают из природных вод. Для этого сначала из воды выделяют NaCl (75%), затем ее обрабатывают хлором, который вытесняет $Br_2$ из растворенных в воде бромидов. Бром выдувают потоком воздуха и поглощают железными стружками или другими поглотителями, в частности, растворами $SO_2$, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Na_2CO_3$. Так, при использовании $Na_2CO_3$ образуется смесь $NaBrO_3$ и NaBr; при подкислении этой смеси разб. $H_2SO_4$ выделяется $Br_2$, который затем очищают.

Иод получают из содержащегося в природной воде иодида натрия действием окислителей (обычно $Cl_2$). Выделившийся $I_2$ извлекают из раствора адсорбцией на активном угле, с помощью ионитов или экстракцией.

Бром очищают от примесей ректификацией, иод (от примеси $Br_2$ и др.) – возгонкой при нагревании с KI.

**4. Свойства.** Рассматриваемые элементы образуют простые вещества $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$. Молекулярный хлор $Cl_2$ – зеленовато-желтый газ с резким запахом, т. пл. −101 °С, т. кип. −34 °С. Ядовит. Жидкий хлор имеет желтую окраску. Бром $Br_2$ – красно-бурая тяжелая жидкость, $\rho = 3{,}10$ г/см$^3$, т. пл. −7 °С, т. кип. 60 °С; пар брома имеет красную окраску. Иод – черные, металлически блестящие кристаллы, $\rho = 4{,}94$ г/см$^3$, т. пл. 114 °С, т. кип. 184 °С, пар иода имеет фиолетовую окраску. Вдыхание паров иода и особенно брома разрушающе действует на дыхательные пути и поэтому очень опасно.

Галогены хорошо растворимы в органических растворителях. С крахмалом иод дает соединение включения ярко-синего цвета; его образование является аналитической реакцией на $I_2$.

Строение внешнего электронного слоя атомов хлора, брома и иода $ns^2np^5$. Внешние электронные оболочки атомов хлора, брома и иода имеют свободные $d$-орбитали, поэтому для всех рассматриваемых элементов возможен переход атомов в возбужденные состояния, отвечающие степеням окисления $> 0$; этим они отличаются от фтора. Если для фтора единственной ненулевой степенью окисления является −1, то для остальных галогенов она лишь наиболее устойчива.

Прочность связи в молекулах галогенов уменьшается при переходе от $Cl_2$ к $I_2$ (но возрастает при переходе от $F_2$ к $Cl_2$, см. выше).

Для галогенов характерны окислительно-восстановительные реакции, иногда называемые «вытеснением» одного галогена другим из соединений. При этом свободный галоген вытесняет галоген с большей атомной массой из его соединений с водородом или металлом (содержащих $Г^-$).

Иод в небольшой степени проявляет свойства, характерные для металлов. Например, в среде безводного этилового спирта может быть получен разлагающийся ниже 0 °С нитрат иода $I(NO_3)_3$:

$$I_2 + AgNO_3 \longrightarrow AgI\downarrow + INO_3$$
$$3INO_3 \longrightarrow I_2 + I(NO_3)_3$$

Известны несколько более стойких аналогичных соединений $I_2(SO_4)_3$, $I(CH_3COO)_3$, $I(ClO_4)_3$, $IPO_4$, которые можно считать солями $I^{+3}$. При электролизе растворов солей $I^{+3}$ в неводных средах иод выделяется на катоде. Получен также ряд солей иодила, содержащих ионы $(IO)_n^{n+}$.

Последний элемент подгруппы VIIA – астат. At – радиоактивный элемент. Наиболее устойчивый его изотоп $^{210}At$ имеет период полураспада 8,3 ч (название «астат» означает «неустойчивый»). В земной коре его содержится ничтожно мало. Получают его искусственным путем с помощью ядерных реакций, в частности, бомбардировкой висмута α-частицами в циклотроне:

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

При плавлении облученного Bi астат улетучивается и может быть собран в охлаждаемом приемнике.

Свойства астата изучаются методами радиохимии. Его т. пл. 244 °С, т. кип. 309 °С; растворяется в органических растворителях. В химическом отношении астат – аналог иода.

**5. Соединения.** Хлор, бром, иод непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя галогеноводороды:

$$H_2 + Г_2 \longrightarrow 2HГ$$

Хлор реагирует с водородом бурно, со взрывом, но для развития реакции необходимо ее инициирование (нагревание или освещение), что связано с ее цепным механизмом (см. разд. 5.5). Взаимодействие водорода с $Br_2$ и $I_2$, по-видимому, также включает цепные процессы. Реакция с бромом протекает медленно, а с иодом идет лишь при нагревании и не доходит до конца – в системе устанавливается равновесие. Этой закономерности соответствует и изменение $\Delta G_f^\circ$ в ряду HCl–HBr–HI, эта величина равна соответственно −95, −51 и 2 кДж/моль.

В ряду HCl–HBr–HI в соответствии с увеличением ковалентности связи (уменьшением эффективных зарядов) снижается дипольный момент молекулы (он равен соответственно $0{,}33 \cdot 10^{-29}$, $0{,}26 \cdot 10^{-29}$ и $0{,}19 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). В жидкой и газовой фазах молекулы HCl, HBr, HI, в отличие от HF, не ассоциированы.

Хлороводород получают в промышленности непосредственным синтезом из простых веществ, а также по реакции

$$NaCl + H_2SO_4(конц.) \longrightarrow HCl + NaHSO_4$$

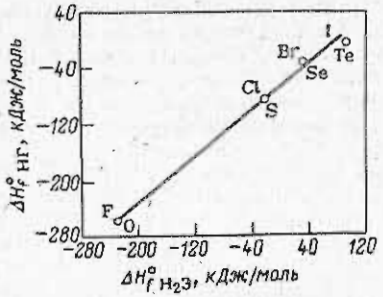
(При сильном нагревании $NaHSO_4$ взаимодействует с NaCl с образованием средней соли и HCl). Получить по аналогичным реакциям чистые HBr и HI невозможно, так как помимо обменных реакций протекают окислительно-восстановительные процессы:

$$2KBr + 3H_2SO_4(конц.) \longrightarrow 2KHSO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$
$$8KI + 5H_2SO_4(конц.) \longrightarrow 4K_2SO_4 + 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

Образующаяся во второй реакции вода разбавляет $H_2SO_4$, в результате начинает выделяться S и $SO_2$.



Рис. 3.58. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования водородных соединений галогенов и элементов подгруппы VIA




Бромоводород и иодоводород обычно получают гидролизом бромида и иодида фосфора:

$$PГ_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HГ$$

Чтобы специально не синтезировать галогенид фосфора, этот процесс можно провести следующим образом: постепенно добавлять бром к залитому водой красному фосфору или приливать суспензию фосфора в смоченный водой иод. Растворы HBr и HI можно получать также с помощью следующих окислительно-восстановительных реакций:

$$BaS + 4Br_2 + 4H_2O \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 8HBr$$
$$H_2S + I_2 \longrightarrow S\downarrow + 2HI$$

Галогеноводороды хлора, брома, иода при обычных условиях – газы. Хорошо растворимы в воде, при растворении протекают процессы

$$HГ(г) + H_2O(ж) \longrightarrow H_3O^+(р) + Г^-(р)$$

Процесс растворения сильно экзотермичный. С водой HCl, HBr и HI образуют азеотропные смеси, которые содержат соответственно 20,24; 48; 57% HГ.

Водные растворы рассматриваемых галогеноводородов представляют собой сильные кислоты; это хлороводородная кислота HCl (техническое название – соляная кислота), бромоводородная кислота HBr и иодоводородная кислота HI. Их соли – хлориды, бромиды, иодиды – обычно хорошо растворимы в воде; мало растворимы все AgГ (кроме AgF), все $PbГ_2$, $Hg_2Cl_2$, $BiI_3$.

Все галогеноводороды – восстановители (за счет $Г^-$). Восстановительная способность в ряду HCl–HBr–HI увеличивается. Иодоводород является сильным восстановителем и используется как восстановитель во многих органических синтезах. Восстановительные свойства HI проявляются и в том, что его раствор вследствие постепенного окисления HI кислородом воздуха и выделения иода принимает бурую окраску:

$$4HI + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2I_2$$

Аналогичный процесс более медленно протекает в водном растворе HBr.

Наблюдается параллелизм изменения $\Delta H_f^\circ$ с ростом молекулярной массы в рядах водородных соединений галогенов и элементов подгруппы VIA (рис. 3.58).

Галогены непосредственно не взаимодействуют с кислородом. Это обусловлено небольшой энергией связи Г–O и невозможностью использовать высокие температуры для осуществления реакций

$$^n/_2Г_2(г) + ^m/_2O_2(г) = Г_nO_m(г)$$

так как для них $\Delta S^\circ > 0$.

При 25 °С сравнительно стабильны следующие кислородные соединения галогенов: $Cl_2O$, $ClO_2$, $Cl_2O_6$, $Cl_2O_7$, $I_2O_5$.

Оксид хлора(I), хлорноватистый ангидрид $Cl_2O$ получается по реакции:

$$2HgO + 2Cl_2 \xrightarrow{0\ ^\circ C} Cl–Hg–O–Hg–Cl + Cl_2O$$

$Cl_2O$ – темно-желтый газ с резким запахом, т. пл. −116 °C, т. кип. 2 °C. Ядовит и может взрываться. При комнатной температуре медленно распадается на $ClO_2$ и $Cl_2$. Молекула $Cl_2O$ имеет угловую форму, $\angle ClOCl = 111°$, $d(O–Cl) = 170$ пм, $\mu = 0{,}3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. При растворении $Cl_2O$ в воде образуется хлорноватистая кислота HOCl.

Оксид хлора(IV), диоксид хлора $ClO_2$ получают из хлората калия $KClO_3$:

$$KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_3 + KHSO_4$$

$$3HClO_3 \longrightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$

$$2KClO_3 + \underset{\text{щавелевая кислота}}{H_2C_2O_4} + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2CO_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

Первый метод основан на образовании неустойчивой хлорноватой кислоты $HClO_3$, которая разлагается с выделением $ClO_2$ (реакция диспропорционирования). Во втором методе используется мягкий восстановитель $H_2C_2O_4$ (более энергичный реагент приводит к более глубокому восстановлению $Cl^{+5}$). В промышленности $ClO_2$ получают по реакции:

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

$ClO_2$ – бурый газ с резким запахом, т. кип. 11 °C, т. пл. −59 °C. Ядовит и может взрываться. Молекула $ClO_2$ угловая, $\angle OClO = 117°$, $d(Cl–O) = 149$ пм, $\mu = 0{,}59 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Она содержит нечетное число электронов и поэтому парамагнитна. Диоксид хлора – энергичный окислитель. Взаимодействует с водой (на свету медленно) и со щелочью (быстро), при этом происходит процесс диспропорционирования:

$$6ClO_2 + 3H_2O \longrightarrow 5HClO_3 + HCl$$

$$2ClO_2 + 2KOH \longrightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

Оксид хлора(VI) $Cl_2O_6$ получают окислением озоном $ClO_2$:

$$2ClO_2 + 2O_3 \longrightarrow 2O_2 + Cl_2O_6$$

В отличие от оксидов $Cl_2O$ и $ClO_2$, это вещество при комнатной температуре представляет собой вязкую темно-красную жидкость. Т. пл. 3,5 °C, уже при этой температуре постепенно разлагается на $ClO_2$ и $O_2$. В газовой фазе происходит распад

$$Cl_2O_6 \rightleftarrows 2ClO_3$$

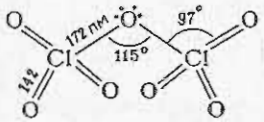
Оксид $Cl_2O_6$ взаимодействует с водой и щелочами в растворе, при этом протекает реакция диспропорционирования

$$2KOH + Cl_2O_6 \longrightarrow KClO_3 + KClO_4 + H_2O$$

Оксид хлора(VII), хлорный ангидрид $Cl_2O_7$ получают путем обезвоживания хлорной кислоты $HClO_4$:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$$

$Cl_2O_7$ – маслянистая жидкость, т. пл. −90 °C, т. кип. 83 °C; имеет следующее строение:



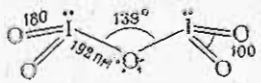

Взрывается при нагревании до 120 °C, но более стабилен, чем другие оксиды хлора. При растворении $Cl_2O_7$ в воде образуется хлорная кислота $HClO_4$.



Оксид иода(V), иодноватый ангидрид $I_2O_5$ получают осторожным нагреванием иодноватой кислоты:

$$2HIO_3 \xrightarrow{240\ ^\circ C} I_2O_5 + H_2O$$

$I_2O_5$ – бесцветное кристаллическое соединение, строение молекулы таково:




При растворении $I_2O_5$ в воде образуется иодноватая кислота $HIO_3$. В отличие от оксидов других галогенов, $I_2O_5$ – термодинамически устойчивое соединение. Он разлагается на $I_2$ и $O_2$ только при нагревании до 300 °C. Это окислитель средней силы:

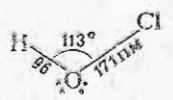
$$I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$$

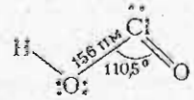
Данную реакцию применяют для количественного определения монооксида углерода (титруют выделившийся иод).

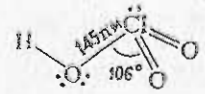
Известны следующие кислородсодержащие кислоты галогенов со степенью окисления Г от +1 до +7:

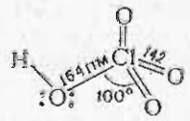
| | | | |
|---|---|---|---|
| +1 | $HClO$ хлорноватистая соли – гипохлориты | $HBrO$ бромноватистая соли – гипобромиты | $HIO$ иодноватистая соли – гипоиодиты |
| +3 | $HClO_2$ хлористая соли – хлориты | | |
| +5 | $HClO_3$ хлорноватая соли – хлораты | $HBrO_3$ бромноватая соли – броматы | $HIO_3$ иодноватая соли – иодаты |
| +7 | $HClO_4$ хлорная соли – перхлораты | $HBrO_4$ бромная соли – перброматы | $H_5IO_6$ иодная соли – периодаты |

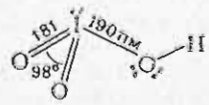
Строение молекул $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ и $HIO_3$ представлены ниже.



При растворении галогенов в воде происходит реакция

$$H_2O + Г_2(р) \rightleftarrows H^+(р) + Г^-(р) + НГО(р)$$

При комнатной температуре в насыщенном водном растворе $Cl_2$ 70% хлора находится в виде $Cl_2$, для иода равновесие почти полностью смещено налево. Константы равновесия данных реакций для хлора, брома и иода равны соответственно $4{,}2 \cdot 10^{-4}$, $7{,}2 \cdot 10^{-9}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-13}$. При добавлении щелочи равновесие сдвигается вправо. При действии хлора, брома и иода на холодные растворы щелочей протекают реакции, в результате которых получается смесь галогенида и соли НГО:

$$Г_2 + 2KOH \rightleftarrows КГО + КГ + H_2O$$

Эти реакции используются в промышленности для получения жавелевой воды (раствор KOH, насыщенный хлором, содержит KCl и KClO) и для приготовления хлорной (белильной) извести [смесь $Ca(ClO)_2$, $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$; условно формулу хлорной извести записывают как $CaOCl_2$].

Кислоты НГО в свободном виде нестойки, очень быстро разлагаются, сравнительно устойчивы они лишь в разбавленных водных растворах. Наиболее стабильна HClO. Раствор HClO получают, удаляя HCl из равновесной смеси HClO и HCl. Это можно осуществить добавлением в смесь $CaCO_3$ и последующей отгонкой раствора HClO при пониженном давлении; HCl можно связать также с помощью HgO (в избытке):

$$2HgO + 2HCl \longrightarrow Cl{-}Hg{-}O{-}Hg{-}Cl + H_2O$$

Являясь очень слабой кислотой, HClO практически не реагирует с $CaCO_3$ и HgO. При выделении из раствора HClO разлагается на $Cl_2O$ и $H_2O$. Растворы HClO и гипохлоритов имеют желто-зеленую окраску, похожую на цвет газообразного хлора, и резкий запах.

НГО – слабые кислоты, в ряду HClO–HBrO–HIO их сила уменьшается: $K_{HClO} = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$, $K_{HBrO} = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_{HIO} = 1 \cdot 10^{-11}$. Кислота HIO диссоциирует и по типу основания, причем основные свойства ($K_b = 3 \cdot 10^{-10}$) выражены сильнее, чем кислотные.

В водном растворе кислоты НГО диспропорционируют

$$3НГО \longrightarrow 2НГ + НГО_3$$

Эта реакция идет очень медленно с участием HClO и быстро для HBrO и HIO. Далее происходит вторичный процесс

$$НГО_3 + 5НГ \longrightarrow 3Г_2 + 3H_2O$$

В растворе HClO разлагается под действием света:

$$2HClO \longrightarrow 2HCl + O_2$$

Аналогичная реакция происходит при каталитическом разложении гипохлоритов в растворе:

$$2CaOCl_2 \xrightarrow{Co^{2+}} 2CaCl_2 + O_2$$

НГО – сильные окислители, например:

$$5HClO + I_2 + H_2O \longrightarrow 5HCl + 2HIO_3$$

Окислительная активность в ряду HClO(р) – HBrO(р) – HIO(р) снижается.

Соли НГО – гипогалогениты более устойчивы, чем кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре они медленно диспропорционируют:

$$3МОГ \longrightarrow МГО_3 + 2МГ$$

(Гипоиодиты не выделены, в щелочной среде $I_2$ сразу образует иодаты). При нагревании растворов эти реакции идут быстро. Гипохлориты – сильные окислители:

$$CaOCl_2 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$
$$NaClO + 2KI + H_2SO_4 \longrightarrow NaCl + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$



Окислительная активность солей НГО в нейтральных растворах обусловлена их гидролизом, в результате которого выделяются кислоты НГО, более активные, чем ионы $OГ^-(р)$.

Хлористая кислота $HClO_2$ в свободном виде неустойчива, даже в разбавленном водном растворе она быстро разлагается:

$$4HClO_2 \longrightarrow HCl + HClO_3 + 2ClO_2 + H_2O$$

Ангидрид этой кислоты неизвестен. Раствор кислоты получают из ее солей – хлоритов, образующихся в результате взаимодействия $ClO_2$ со щелочью (см. выше) и по реакции

$$2ClO_2 + H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaClO_2 + O_2 + 2H_2O$$

В водном растворе $HClO_2$ – кислота средней силы ($K = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$). Из солей наибольшее применение имеет хлорит натрия $NaClO_2$, который получают по реакции

$$2ClO_2 + PbO + 2NaOH \longrightarrow PbO_2 + 2NaClO_2 + H_2O$$

Из кислот $НГО_3$ хлорноватая и бромноватая кислоты $HClO_3$ и $HBrO_3$ в свободном виде нестабильны: $HClO_3$ диспропорционирует на $ClO_2$ и $HClO_4$, $HBrO_3$ разлагается на $H_2O$, $Br_2$ и $O_2$. Лишь иодноватая кислота $HIO_3$ – устойчивое (кристаллическое) соединение, разлагающееся при нагревании с образованием иодноватого ангидрида $I_2O_5$ и $H_2O$ (для $HClO_3$ и $HBrO_3$ ангидриды неизвестны). Водные растворы кислот $НГО_3$ – сильные одноосновные кислоты, $HClO_3$ в растворе диссоциирует практически нацело; для $HIO_3$(р), константа диссоциации $K = 0{,}2$.

Кислоту $HClO_3$ получают действием на их соли разб. $H_2SO_4$, например:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HClO_3 + BaSO_4\downarrow$$

Исходную соль получают обработкой раствора $Ba(OH)_2$ хлором:

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 \xrightarrow{t} 5BaCl_2 + Ba(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

Подобным образом получают раствор $HBrO_3$; можно также провести окисление бромной воды хлором:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HBrO_3 + 10HCl$$

Иодноватую кислоту получают окислением иода конц. $HNO_3$:

$$3I_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

В ряду $HClO_3$–$HBrO_3$ – $HIO_3$ сила кислот снижается. Все эти кислоты – сильные окислители:

$$HClO_3 + 3H_2TeO_3 + 6H_2O \longrightarrow 3H_6TeO_6 + HCl$$

Окислительная активность кислот в ряду $HClO_3$–$HBrO_3$–$HIO_3$ уменьшается.

Соли $НГО_3$ – хлораты, броматы, иодаты – получают по реакции диспропорционирования:

$$3Г_2 + 6MOH(р) \xrightarrow{t} 5МГ + МГО_3 + 3H_2O$$

При нагревании соли кислот $НГО_3$ разлагаются, например:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

Активным катализатором этой реакции является оксид марганца $MnO_2$.

Сухие соли $МГО_3$ при нагревании реагируют как сильные окислители, например, они окисляют фосфор и серу:

$$3P_4 + 10KClO_3 \longrightarrow 3P_4O_{10} + 10KCl$$
$$3S + 2KClO_3 \longrightarrow 3SO_2 + 2KCl$$

В растворе $МГО_3$ не являются окислителями.

Хлорная кислота $HClO_4$ известна в свободном виде. Это подвижная, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. −101 °С. Ее получают отгонкой при пониженном давлении из смеси перхлората с $H_2SO_4$:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_4 + KHSO_4$$

Кислоту $HClO_4$ и ее соли получают также электрохимическим окислением хлоратов или хлоридов (анод – платина):

$$ClO_3^- - 2e^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+$$

$$Cl^- - 8e^- + 4H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 8H^+$$

$HClO_4$ – одна из наиболее сильных кислот. При охлаждении раствора $HClO_4$ образуется кристаллогидрат $HClO_4 \cdot H_2O$, изоморфный $NH_4ClO_4$ (этот факт свидетельствует о том, что первый гидрат имеет структуру $H_3O^+ClO_4^-$ и является перхлоратом гидроксония). Безводная $HClO_4$ – очень сильный окислитель. При нагревании легко разлагается:

$$4HClO_4 \longrightarrow 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

Перхлорат калия $KClO_4$ получают нагреванием $KClO_3$ без катализатора; наряду с разложением $KClO_3$ с выделением кислорода (см. выше уравнение реакции) происходит реакция диспропорционирования:

$$4KClO_3 \xrightarrow{t} 3KClO_4 + KCl$$

Другие перхлораты получают обычно действием $HClO_4$ на основания или карбонаты. Большинство перхлоратов хорошо растворимо в воде. Мало растворимы $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$. Безводный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей (техническое название – ангидрон). Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

В растворе перхлораты не проявляют окислительных свойств, но в сухом состоянии при повышенной температуре – это одни из наиболее мощных окислителей.

Бромная кислота $HBrO_4$ – нестойкая, она стабильна только в водных растворах, концентрация которых менее 55%, при более высокой концентрации $HBrO_4$ разлагается. Соли $HBrO_4$ – перброматы – можно получить при окислении броматов фтором в щелочных растворах:

$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- \longrightarrow BrO_4^- + 2F^- + H_2O$$

Перброматы – чрезвычайно сильные окислители (сильнее, чем $KMnO_4$). Кислоту $HBrO_4$ и ее соли используют редко.

Иодная кислота $H_5IO_6$ – пятиосновная кислота. Ее получают по реакциям диспропорционирования иодата и обработки ее соли кислотой:

$$5Ba(IO_3)_2 \xrightarrow{t} Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2$$

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 5BaSO_4\downarrow + 2H_5IO_6$$

Соли $H_5IO_6$ – периодаты – получают также другими способами, а именно окислением иодатов электрохимически или действием хлора.

Иодная кислота $H_5IO_6$ – гигроскопичное кристаллическое вещество, т. пл. ≈ 130 °С. Хорошо растворима в воде. Ион $(IO_6)^{5-}$ октаэдрический, $d(I–O) = 185$ пм.

В водном растворе $H_5IO_6$ – слабая кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 10^{-15}$). В растворах периодатов имеют место равновесия

$$IO_6^{5-} + 2H^+ \rightleftarrows IO_5^{3-} + H_2O$$

$$IO_5^{3-} + 2H^+ \rightleftarrows IO_4^- + H_2O$$

$$2IO_4^- + H_2O \rightleftarrows I_2O_9^{4-} + 2H^+$$



Первые две реакции преобладают в кислой среде, третья – в щелочной. В зависимости от условий (концентрация, pH) образуются соли, содержащие ионы $IO_6^{5-}$, $IO_5^{3-}$, $IO_4^-$ и $I_2O_9^{4-}$ – соответственно орто-, мезо-, мета- и дипериодаты.

Рассмотрим межгалогенные соединения. Известен ряд соединений галогенов друг с другом, например BrCl, $ICl_3$, $BrF_5$, $IF_7$. Межгалогенные соединения получаются прямым синтезом. Все эти вещества – окислители; особенно энергичны фторсодержащие соединения. Конфигурацию молекул межгалогенных соединений хорошо объясняет метод Гиллеспи. Строение молекул $ClF_3$, $BrF_5$, $IF_7$ указано в разд. 2.4.

Межгалогенные соединения подвержены гидролизу, в результате которого образуются стабильные в водных растворах соединения, содержащие галогены в степенях окисления, представленных в межгалогенном соединении, например:

$$Br^{+1}Cl^{-1} + H_2O \longrightarrow HCl^{-1} + HBr^{+1}O$$

$$Br^{+5}F_5^{-1} + 3H_2O \longrightarrow 5HF^{-1} + HBr^{+5}O_3$$

$$I^{+7}F_7^{-1} + 6H_2O \longrightarrow 7HF^{-1} + H_5I^{+7}O_6$$

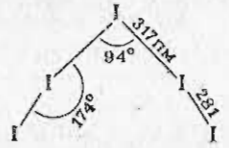
При гидролизе соединений $I^{+3}$ образуется смесь продуктов, содержащих $I^-$ и $I^{+5}$; например:

$$3I^{+3}Cl_3^{-1} + 6H_2O \longrightarrow 9HCl^{-1} + HI^{-1} + 2HI^{+5}O_3$$

Известен ряд межгалогенных и полигалогенных ионов. К первым относятся линейный ион $ICl_2^-$ и квадратный ион $BrF_4^-$. Подобные ионы получаются в результате самоионизации межгалогенных соединений в жидкой фазе

$$2BrF_3 \longrightarrow BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Существуют гомонуклеарные комплексные ионы $[I_n]^-$, где $n = 3 \div 9$. Например, ион $I_5^-$ или $(I^- \cdot 2I_2)^-$ имеет строение:




Благодаря образованию в растворе полииодидов ($KI_3$, $KI_5$ и др.) элементный иод очень хорошо растворим в растворе иодида калия. Этими растворами иода часто пользуются в лабораторной практике.

Известен ряд веществ, молекулы которых могут реагировать аналогично $I_2$ (см. разд. 7.4). Это соединения $(CN)_2$, $(SCN)_2$, $(SeCN)_2$, FCN и некоторые др. Их взаимодействие со щелочами протекает подобно взаимодействию $I_2$:

$$(CN)_2 + 2KOH \longrightarrow KCN + KOCN + H_2O$$

Указанные вещества иногда называют *псевдогалогенами*.

**6. Применение.** Хлор в больших количествах используется для производства разнообразных хлорсодержащих продуктов, в том числе хлорорганических веществ: растворителей, мономеров и полимеров, красителей, ядохимикатов и др. Получение хлора (и попутно NaOH) – одно из важнейших химических производств. Из хлорсодержащих полимеров получают поливинилхлорид $\cdots–CH_2–CHCl–CH_2–CHCl–\cdots$, используемый для изготовления изоляции проводов, защитных покрытий, химической аппаратуры, бытовых изделий и т. д.

Гипохлориты (а также $ClO_2$) применяют для отбелки тканей и бумажной массы, а также для дезинфекции.

Перхлораты применяют в качестве окислителей во взрывчатых смесях и ракетном топливе.

Галогениды алюминия $AlCl_3$, $AlBr_3$ и другие галогениды служат катализаторами в органическом синтезе. Во многих органических синтезах используют элементные бром и иод, бромид и иодид фосфора, иодоводород. Бромид серебра AgBr применяют в качестве фоточувствительного материала в фотографии. Распыление в облаках аэрозолей AgI и $PbI_2$ часто используют для искусственного вызывания дождя и борьбы с градом.

*Дополнение*

Галогены

$w = 0$

Элементные вещества. В молекулах $Г_2$, существующих в газовой фазе, $d$(Г–Г) (пм): 1,42 ($F_2$), 1,99 ($Cl_2$), 2,28 ($Br_2$), 2,67 ($I_2$). Реш. $I_2$ см. рис. 3.59. Растворимость $Г_2$ в $H_2O$ при 20 °С: 0,68% (масс.) $Cl_2$, 3,5% $Br_2$, 0,03% $I_2$. При охлаждении концентрированных водных растворов $Cl_2$ и $Br_2$ выделяются кристаллы клатратов. В образующей их перестроенной кристаллической решетке льда («хозяин») на 46 молекул $H_2O$ приходится 6 больших (590 пм) и 2 малых (520 пм) полости. В клатрате хлора молекулы $Cl_2$ («гость») занимают все полости, в клатрате $Br_2$ – только большие. Поэтому данные соединения имеют состав: $(Cl_2)_8 \cdot (H_2O)_{46}$ или $Cl_2 \cdot 5{,}75H_2O$ (т. пл. 9,6 °С); $(Br_2)_6 \cdot (H_2O)_{46}$ или $Br_2 \cdot 7{,}67H_2O$ (т. пл. 6 °С с разл.). С крахмалом $I_2$ образует клатрат $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot I_m$, в котором цепи ···–I–I–I–I–··· расположены в каналах реш. амилозы.

Полигалогениды. $RbBr_3$(к) – разл. при 140 °С, $CsBr_3$ – т. пл. 180 °С; $CsBr_5$(к) – красный; $KI_3 \cdot H_2O$ – бурый, т. пл. 38 °С, разл. при 225 °С; $CsI_3$ – т. пл. 207 °С; $KI_5 \cdot 2C_6H_6$(к); $RbI_9 \cdot 4C_6H_6$(к); $Cs_2I_8$(к) – фиолетовый; $Cs(BrCl_2)$ – желтый, т. пл. 205 °С; $M(ICl_2)$, M = K (разл. при 215 °С), Cs (т. пл. 238 °С, разл. при 290 °С); $M(ClF_2)$, M = K–Cs, разл. при ≈230 °С. $Cs[I(IBr)]$(к) применяют для получения чистых соединений цезия, так как K и Rb не образуют аналогичных комплексов. $H(ICl_4) \cdot 4H_2O$(к) – оранжевый; $K(ICl_4)$(к) – желтый, т. пл. 116 °С (с разл.).

$w = +1$

HFO(г) – молекула угловая, $d$(F–O) = 144 пм, ∠FOH = 97°, т. пл. –117 °С, разл. при 20 °С на HF и $O_2$, с $H_2O$ образует HF и $H_2O_2$.

Гипогалогениты. $LiClO \cdot H_2O$(к); $NaClO$(к) – взрывается при 70 °С; $NaClO \cdot 5H_2O$ – т. пл. 24 °С; $NaClO \cdot 2{,}5H_2O$ – т. пл. 57 °С; $Ba(ClO)_2 \cdot 2H_2O$(к); $NaBrO \cdot nH_2O$(к), $n = 5{,}7$; $KBrO \cdot 3H_2O$(к) – светло-желтый. Гипоиодиты существуют только в растворе.

Межгалогенные соединения. ClF – $\mu = 0{,}22 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $d$(Cl–F) = 163 пм, т. пл. –156 °С, т. кип. –100 °С; BrF – $\mu = 0{,}43 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $d$(Br–F) = 176 пм, т. пл. –33 °С, т. кип. 20 °С; IF – красный порошок, $d$(I–F) = 191 пм; BrCl – желтый, $d$(Br–Cl) = 214 пм, т. пл. –54 °С, т. кип. 5 °С (с разл.); ICl, $\alpha$-форма – красные иглы, т. пл. 27 °С, $\beta$-форма – коричневый, т. пл. 14 °С, т. кип. 97 °С (с разл.), $\mu = 0{,}61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $d$(I–Cl) = 232 пм; IBr – $d$(I–Br) = 252 пм, т. пл. 42 °С, т. кип. 119 °С (с разл.).

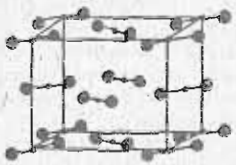


Рис. 3.59. Кристаллическая решетка иода

$w = +3$

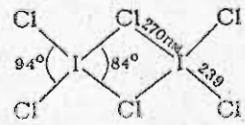
Хлориты. $NaClO_2 \cdot 3H_2O$(к); $Ca(ClO_2)_2 \cdot 4H_2O$(к); $Ba(ClO_2)_2$(к). Не растворимые в $H_2O$: $AgClO_2$ (желтый), $Pb(ClO_2)_2$.



Соли брома и иода. $Br(SO_3F)_3$ – оранжевый, т. пл. 59 °С; $I(SO_3F_3)$(к).

Соли иодила $(IO)^+X^-$ (X = $HSO_4$, $SO_4/2$, $SO_3F$) – желтые, в реш. спирали ···–I–O–I–O–···, $d$(I–O) = 197 пм, ∠OIO = 95°, ∠IOI = 127°.

Межгалогенные соединения. $ClF_3$ – $\mu = 0{,}18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. –76 °С, т. кип. 12 °С; $BrF_3$ – $\mu = 0{,}60 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. 9 °С, т. кип. 127 °С; данные молекулы Т-образные, $d$(Cl–F) = 170 пм (аксиальное) и 160 пм (экваториальное), ∠FClF = 87°, $d$(Br–F) = 181 пм (аксиальное) и 172 пм (экваториальное), ∠FBrF = 86°; $ICl_3$ – желтый, т. пл. 101 °С (под давлением), т. кип. 64 °С (с разл.), реш. состоит из плоских димеров $I_2Cl_6$:




$w = +5$

Галогенаты. $NaClO_3$ – т. пл. 262 °С (с разл.); $KClO_3$ – т. пл. 368 °С, разл. при 400 °С; $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Ba(ClO_3)_2$ – т. пл. 414 °С; $AgClO_3$ – т. пл. 230 °С, разл. при 270 °С.

$NaBrO_3$ – т. пл. 381 °С; $KBrO_3$ – т. пл. 434 °С, разл. при 370 °С; $Ba(BrO_3)_2$ – т. пл. 260 °С (с разл.); $Ba(BrO_3)_2 \cdot 2H_2O$(к).

$NaIO_3$(к); $KIO_3$(к). Мало растворимые в $H_2O$: $AgIO_3$, $Zr(IO_3)_4$, $Th(IO_3)_4$, $Ln(IO_3)_3$ (Ln – лантаноид).

Полииодаты. $KH_2IO_6$, $NaH_3I_2O_9$.

Пентафториды. $ClF_5$, т. пл. –93 °С, т. кип. –13 °С; $BrF_5$ – $\mu = 0{,}5 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т пл. –61 °С, т. кип. 41 °С, разл. при 400 °С; $IF_5$ – $\mu = 0{,}73 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. 9 °С, т. кип. 100 °С, разл. при 400 °С. Молекулы $IF_5$ имеют пирамидальное строение, атом I находится в центре основания пирамиды; аксиальные межатомные расстояния $d$(Cl–F) = 158 пм, $d$(Br–F) = 178 пм, $d$(I–F) = 175 пм; экваториальные расстояния $d$(Cl–F) = 167 пм, $d$(Br–F) = 168 пм, $d$(I–F) = 187 пм.

$w = +7$

Пергалогенаты. $LiClO_4$ – т. пл. 247 °С; $LiClO_4 \cdot 3H_2O$(к); $NaClO_4$ – т. пл. 482 °С (с разл.); $NaClO_4 \cdot H_2O$(к); $KClO_4$ – т. пл. 610 °С (с разл.); $Ba(ClO_4)_2$ – т. пл. 505 °С; $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$; $AgClO_4$ – разл. при 486 °С.

$NaH_4IO_6 \cdot H_2O$ – разл. при 175 °С; $Na_5IO_6$ – разл. при 800 °С, $Ag_5IO_6$ – не раств. в $H_2O$; $K_4H_2I_2O_{10}$(к); $Ca_2I_2O_9$ – не раств. в $H_2O$; $KIO_4$ – мало раств. в $H_2O$; $NaIO_4$(к); $K_3IO_5$(к); $Ag_3IO_5$ – не раств. в $H_2O$.

Оксиды-фториды. $ClO_3F$ – молекула тетраэдр., $d$(Cl–O) = 140 пм, $d$(Cl–F) = 161 пм, ∠OClO = 115°, ∠FClO = 103°, т. пл. –148 °С, т. кип. –47 °С, разл. при 400 °С; $ClO_4F$, т. пл. –167 °С, т. кип. –16 °С, взрывчат; $ClO_2F_3$, т. пл. –81 °С, т. кип. – 22 °С при 105 °С разл. на $ClO_2F$ и $F_2$; $IO_2F_2$ – желтый, т. пл. 43 °С, т. кип. 147 °С; $IOF_5$(ж), т. пл. –15 °С.

Тетрафтороиодная кислота $H[IO_2F_4]$ – т. пл. 36 °С, очень сильная кислота, гидролизуется с образованием HF и $H_5IO_6$.

Гептафторид иода $IF_7$, молекула – пентагональная бипирамида, $d$(I–F) = 183 (экваториальное) и 194 пм (аксиальное), т. пл. 6 °С (под давлением), возг. при 5 °С, разл. при 530 °С.

## 7.8. ПОДГРУППА VIIIA (ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН, РАДОН)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Из всех элементов подгруппы VIIIA – *благородных газов* – наиболее изучена химия ксе-

нона. Для него характерны степени окисления +2 ($XeF_2$), +4 ($XeF_4$), +6 ($XeF_6$, $XeO_3$, $XeOF_4$, ксенат бария $Ba_3XeO_6$), +8 (перксенат натрия $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$).

**2. Природные ресурсы.** Все благородные газы находятся преимущественно (за исключением He) в атмосфере, их содержание в атмосфере составляет: He $4{,}6 \cdot 10^{-3}$% (об.); Ne $1{,}8 \cdot 10^{-3}$%; Ar 0,93%, Kr $1{,}1 \cdot 10^{-4}$%, Xe $0{,}8 \cdot 10^{-6}$%.

Радон образуется при радиоактивном распаде радия и в ничтожных количествах встречается в содержащих уран минералах, а также в некоторых природных водах. Гелий, являющийся продуктом радиоактивного $\alpha$-распада элементов, иногда в заметном количестве содержится в природном газе и газе, выделяющемся из нефтяных скважин. В огромных количествах этот элемент находится на Солнце и звездах. Это второй элемент по распространенности в космосе (после водорода).

**3. Получение.** Благородные газы выделяют попутно при получении кислорода методом ректификации жидкого воздуха. Аргон получают также при синтезе $NH_3$ из непрореагировавшего остатка газовой смеси ($N_2$ с примесью Ar). Гелий извлекают из природного газа методом глубокого охлаждения (метан и другие компоненты газовой смеси сжижаются, а He остается в газообразном состоянии). В наибольшем количестве производят Ar и He, других благородных газов получают значительно меньше.

**4. Свойства.** Благородные газы – бесцветные газообразные при комнатной температуре вещества. Конфигурация внешнего электронного слоя атомов гелия $1s^2$, остальных элементов подгруппы VIIIA – $ns^2np^6$. Завершенностью электронных оболочек объясняется одноатомность молекул благородных газов, весьма малая их поляризуемость, низкие температуры плавления и кипения, небольшие значения теплот плавления и парообразования, химическая инертность. В ряду He – Rn физические свойства изменяются симбатно росту их атомной массы; наблюдающийся при этом параллелизм в изменении родственных свойств приводит к простым зависимостям (рис. 3.60).

Рассматриваемые вещества при низкой температуре образуют друг с другом твердые растворы (исключением является гелий).

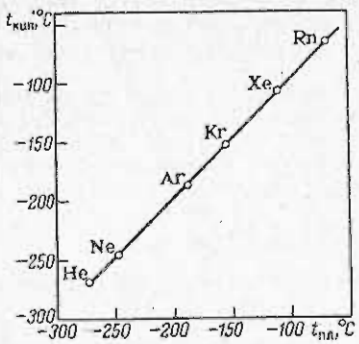
Известны клатратные соединения благородных газов (кроме гелия и неона), в которых их атомы заключены в пустоты кристаллических решеток различных веществ. В частности, такие соединения образует вода в кристаллическом состоянии – гидраты благородных газов; наиболее прочен гидрат ксенона. Состав гидратов отвечает формуле $8Э \cdot 46H_2O$, или $Э \cdot 5{,}75H_2O$. Известны клатраты с фенолом, например $Xe \cdot 3C_6H_5OH$. Весьма прочны клатраты с гидрохиноном $C_6H_4(OH)_2$. Их получают, кристаллизуя гидрохинон под давлением благородного газа (4 МПа). Гелий и неон не образуют клатратов, так как их атомы слишком малы и не удерживаются в пустотах кристаллических решеток.

Уникальными свойствами обладает гелий. При 101 кПа он не кристаллизуется (для этого необходимо давление, превышающее 2,5 МПа при $T = 1$ K, рис. 3.61). Кроме того, при $T = 2{,}19$ K (при нормальном давлении) он переходит из обычной жидкой модификации He(I), см. рис. 3.61, в низкотемпературную жидкую модификацию He(II), обнаруживающую поразительные особенности: спокойное кипение, огромную теплопроводность [в 300 000 000 раз больше обычного He(I)], сверхтекучесть (отсутствие вязкости). Сверхтекучесть He(II) была открыта П. Л. Капицей (1938 г.) и объяснена на основе квантово-механических представлений Л. Д. Ландау (1941 г.).

**5. Соединения.** Благородные газы – химически инертные вещества. Возможность существования соединений благородных газов (фторидов Kr и Xe) была предсказана в 1933 г. Л. Полингом (США). В 1962 г. Н. Бартлетт (Канада) синтезировал гексафтороплатинат ксенона $Xe[PtF_6]$ (из Xe и $PtF_6$). Затем были получены еще четыре подобных соединения – $Xe[PtF_6]_2$, $Xe[RuF_6]$, $Xe[RhF_6]$ и $Xe[PuF_6]$, а также фториды ксенона.

Сейчас известны соединения криптона, ксенона и радона. Соединения криптона немногочисленны, они существуют только при низкой температуре.





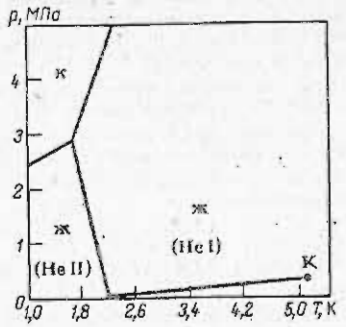




Рис. 3.60. Взаимосвязь между температурами плавления и кипения простых веществ подгруппы VIIIA

Рис. 3.61. Диаграмма состояния гелия ($K$ – критическая точка)

Соединения радона должны быть наиболее многочисленны и прочны, но их получению и исследованию мешает очень высокая $\alpha$-радиоактивность этого элемента, так как в ходе изучения соединения радона разрушаются. Поэтому данных о соединениях радона мало.

Ксенон непосредственно взаимодействует только со фтором и некоторыми фторидами, например $PtF_6$. Фториды ксенона служат исходными веществами для получения других его соединений.

При нагревании со фтором при атмосферном давлении образуется в основном $XeF_4$ (т. пл. 135 °C). При действии избытка фтора и давлении 6 МПа получается $XeF_6$ (т. пл. 49 °C). Действуя на смесь Xe с $F_2$ или $CF_4$ электрическим разрядом или ультрафиолетовым излучением, синтезируют $XeF_2$ (т. пл. 140 °C).

Строение и химическая связь во фторидах ксенона рассмотрены в разд. 2.5.

Все фториды ксенона энергично реагируют с водой, подвергаясь гидролизу, который обычно сопровождается диспропорционированием. Гидролиз $XeF_4$ происходит по схеме

в кислой среде $3Xe^{+4} \longrightarrow Xe^0 + 2Xe^{+6}$

в щелочной среде $2Xe^{+4} \longrightarrow Xe^0 + Xe^{+8}$

Гексафторид ксенона $XeF_6$ активнее тетрафторида $XeF_4$. Он является акцептором фторид-ионов и может образовывать комплексные фтороксенаты, например $Cs[XeF_7]$ и $Cs_2[XeF_8]$. Известны также аддукты, например $XeF_6 \cdot BF_3$, $XeF_6 \cdot SbF_5$.

Низкотемпературным продуктом гидролиза $XeF_4$ водяным паром является оксид-фторид $XeOF_2$ (очень взрывчат). Гидролизом $XeF_6$ под действием влажного воздуха получают $XeOF_4$ (жидкость, т. пл. −41 °C):

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF$$

Дальнейший гидролиз приводит к образованию триоксида ксенона $XeO_3$. Это твердое соединение, очень мощное взрывчатое вещество, взрывается при слабом нагревании или сотрясении. При комнатной температуре $XeO_3$ постепенно разлагается на Xe и $O_2$. Молекула $XeO_3$ пирамидальная, $\angle OXeO = 103°$, $d(Xe–O) = 176$ пм.

Оксид $XeO_3$ хорошо растворим в воде (водные растворы $XeO_3$ безопасны). Равновесие

$$XeO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_4 \rightleftarrows H^+ + HXeO_4^-$$

в нейтральной среде значительно смещено влево. В сильно щелочной среде

оно смещено вправо с образованием ксенатов щелочных металлов $MHXeO_4$, $M_2XeO_4$, а также солей ксеноновой кислоты $H_6XeO_6$ ($K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-11}$). Малорастворимый $Ba_3XeO_6$ довольно стабилен, разлагается при 250 °С.

При действии озона на щелочные растворы ксенатов образуются ксенаты(VIII), или перксенаты $Э_4XeO_6$. В частности, получен $Na_4XeO_6 \cdot 2H_2O$. Это довольно устойчивое соединение, разлагается только при 300 °С. Ион $XeO_6^{4-}$(р) – самый сильный из известных окислителей. Перксенаты образуются также при диспропорционировании ксенатов, которое медленно происходит в щелочном растворе:

$$2HXeO_4^- + 2OH^- \longrightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Перксенаты $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$, $Ba_2XeO_6 \cdot 1{,}5H_2O$ мало растворимы в воде.

При взаимодействии перксенатов с безводной серной кислотой при низкой температуре образуется тетраоксид ксенона $XeO_4$ – неустойчивое соединение, легко разлагающееся на $XeO_3$, Xe и $O_2$.

Для криптона получены фториды $KrF_2$, $KrF_4$, неустойчивая криптоновая кислота $KrO_3 \cdot H_2O$ и ее соль $BaKrO_4$.

В заключение отметим параллелизм в свойствах элементов подгрупп VIIA и VIIIA (рис. 3.62).

6. Применение. В наибольших количествах используется аргон. Его основным потребителем является металлургия (производство Be, Ti, Ta, Li и других металлов, реагирующих со всеми газами, кроме благородных). Часто применяют аргоно-дуговую сварку нержавеющей стали, алюминиевых и магниевых сплавов, титана и других металлов; сварной шов, получаемый таким методом, исключительно чистый и прочный. Весьма эффективна сварка гелиевой дугой. Атом He имеет наибольшую первую энергию ионизации, поэтому для создания дуги необходимо сравнительно большое напряжение, дуга имеет очень высокую температуру, и сварка происходит быстро.

Гелий, так же как и аргон, используют для создания защитной атмосферы при работе с веществами, реагирующими с кислородом, азотом и другими газами. Смесь гелия с кислородом применяют для дыхания при подводных работах на большой глубине. Это связано с очень малой растворимостью гелия в воде. Если использовать воздух, то при высоком давлении азот значительно растворяется в крови, что вызывает тяжелые последствия.

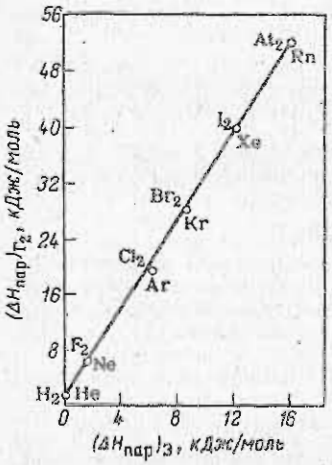



Рис. 3.62. Взаимосвязь между теплотами парообразования элементных веществ подгрупп VIIIA (Э) и VIIA ($Г_2$)

Очень велико значение жидкого гелия для создания сверхнизких температур. Исследования при таких температурах приводят к фундаментальным научным результатам (определение энтропии твердых веществ по данным о низкотемпературной теплоемкости, изучение сверхпроводимости, сверхтекучести). «Гелиевые» температуры требуются и в технике (охлаждение радиотехнических устройств с целью устранения тепловых шумов, охлаждение сверхпроводящих электромагнитов).

Неон и аргон используют как наполнители в неоновых лампах и лампах дневного света. Криптоном заполняют обычные лампы накаливания с целью уменьшения испарения и



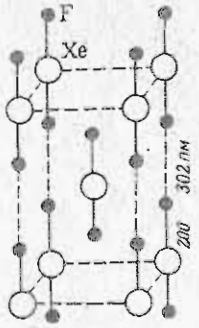



Рис. 3.63. Кристаллическая решетка $XeF_2$

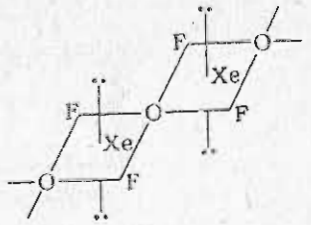



Рис. 3.64. Фрагмент структуры $XeOF_2$(к)

увеличения яркости свечения вольфрамовой нити. Ксеноном заполняют кварцевые лампы высокого давления, являющиеся наиболее мощными источниками света. Гелий и аргон используют в газовых лазерах.

Соединения ксенона и криптона применяют как окислители и фторирующие агенты в различных реакциях. Например, с помощью $KrF_2$ были синтезированы ранее неизвестные $BrF_7$ и $AgF_5$.

*Дополнение*

**w = 0**

Благородные газы. У Ne–Xe реш. соответствует кубической плотнейшей упаковке; He – реш. $\alpha$-Fe (при −271 °С и давлении 3 МПа):

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Т. пл., °С | −272,1 | −248,6 | −189,4 | −157,3 | −111,9 | −71,0 |
| Т. кип., °С | −268,9 | −245,9 | −185,8 | −152,0 | −108,1 | −61,9 |

**w = +1**

Фтороплатинат ксенона(I) $Xe[PtF_6]$ – красный порошок, возг. в вакууме, при действии на него $H_2O$ образуются Xe, HF, $PtO_2$, $O_2$, $Xe[MF_6]$(к) (M = Pd, Ru, Rh, Sb).

**w = +2**

Дигалогениды. $XeF_2$ (рис. 3.63) – разл. при 600 °С; $XeCl_2$(к) – разл. при 80 °С. $KrF_2$(к) – реш. состоит из слоев линейных молекул, $d$(Kr–F) = 189 пм, разл. при 0 °С, взрывчат; $KrF_2 \cdot XeF_6$ – т. пл. 40 °С (с разл.).

Фтороплатинат ксенона(II) $Xe[Pt^{+5}F_6]_2$(к); $Xe[Pt_2^{+4}F_{10}]$(к) – желтый; $XeX_2$ (X = $ClO_4$, $SO_3F$, $SeOF_5$, $CF_3COO$) – устойчивы при 20 °С.

**w = +4**

Гидроксид ксенона(IV) $Xe(OH)_4$ – т. пл. 90 °С, т. кип. 115 °С, взрывчат; оксид-фторид ксенона(IV) $XeOF_2$ (рис. 3.64) – т. пл. 90 °С; $XeF_4$ – молекула квадратная, $d$(Xe–F) = 195 пм; $[XeF_3]^+[SbF_6]^-$ – т. пл. 109 °С; $[XeF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$ – желто-зеленый, т. пл. 81 °С, катион $XeF_3^+$ имеет Т-образную форму.

**w = +6**

Ксенаты. $MHXeO_4$(к) (M = Na–Cs); $M_2XeO_4$(к). $XeO_2F_2$ – т. пл. 31 °С, выше 25 °С разл. на $XeF_2$ и $O_2$. $XeOF_4$(ж) – молекула представляет собой тетрагональную пирамиду с атомом O в вершине, $d$(Xe–F) = 190 пм,

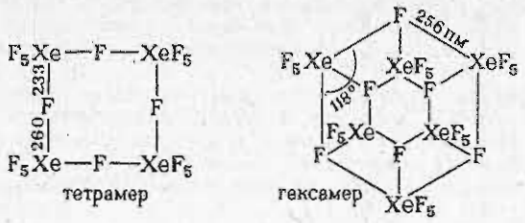



Рис. 3.65. Фрагменты структуры $XeF_6$(к)

$d$(Xe–O) = 170 пм; $[XeOF_3]^+[SbF_6]^-$ – т. пл. 104 °C, $[XeOF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$ – т. пл. 61 °C; $XeF_6$ – молекула представляет собой искаженный октаэдр, реш. состоит из циклических тетрамеров и гексамеров (в отношении 3 : 1), образованных из $F^-$ и $XeF_5^+$ (рис. 3.65), разл. при 50 °C, взрывчат; $M_2XeF_8$(к) (M = Na–Cs) – желтые гигроскопичные, разл. при ≈400 °C.

$w$ = +8

Тетраоксид ксенона $XeO_4$ – светло-желтый газ, возг. при –196 °C, взрывчат, молекула тетраэдр. $d$(Xe–O) = 174 пм.

Перксенаты $M_4^IXeO_6$(к). Перксенаты Li, Ba, Ag, Zn, Pb, La, Th мало раств. в $H_2O$.

---

ГЛАВА 8

# ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Химия *d*-элементов (подгруппы IБ – VIIIБ) во многом отличается от химии *s*- и *p*-элементов, что связано с большим числом степеней окисления *d*-элементов и образованием ими различных комплексов. Кроме того, *d*-элементы в отличие от *s*- и *p*-элементов имеют много общих черт. Отметим некоторые общие закономерности, характеризующие свойства *d*-элементов.

Все *d*-элементы в свободном состоянии являются металлами. Как правило, они отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью (особенно элементы подгруппы VIБ и более всего W), большой энтальпией сублимации (рис. 3.66), значительной электропроводностью.

Для каждой декады *d*-элементов устойчивы электронные конфигурации $d^0$ (Sc, V, Cr), $d^5$ (Mn) и $d^{10}$ (Zn, Cd, Hg). Повышенная стабильность незаполненных, наполовину заполненных и полностью заполненных *d*-оболочек у атомов *d*-элементов сказывается, например, в устойчивости состояний $Ti^{+4}$ ($d^0$), $Fe^{+3}$ ($d^5$) и $Zn^{+2}$ ($d^{10}$) и в нестабильности состояний $Cr^{+2}$ и $Mn^{+3}$, имеющих конфигурацию $d^4$.

При образовании химических связей в качестве валентных электронов у атомов *d*-элементов выступают *s*-электроны внешнего энергетического уровня и часть или все *d*-электроны предпоследнего уровня, причем *d*-электроны участвуют в образовании химических связей лишь после того, как будут связаны внешние *s*-электроны. Исключениями являются подгруппа цинка, в атомах элементов которой нет валентных *d*-электронов, а также палладий Pd ($4d^{10}5s^0$), в атоме которого в невозбужденном состоянии нет внешних *s*-электронов. Этим объясняется особенность *d*-элементов: большой набор их



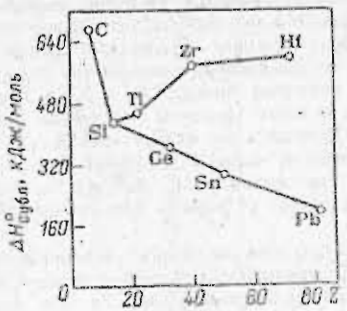



Рис. 3.66. Изменение стандартной энтальпии сублимации элементных веществ в пределах IV группы

валентных состояний и, как правило, широкие пределы изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств. По многообразию валентных состояний *d*-элементы отличаются от всех других, в том числе и от *f*-элементов.

Если для *s*- и *p*-элементов в пределах каждой подгруппы характерна стабилизация низших степеней окисления при переходе по подгруппе сверху вниз, то для *d*-элементов устойчивость высшей степени окисления возрастает в пределах подгруппы. Так, в подгруппе VIIIБ $w_{макс}$ у железа +6, а у рутения и осмия +8. Для данного элемента $w_{макс}$ зависит от природы «химического партнера», например в галогенидах она меньше, чем в оксидах. При данной степени окисления к атому элемента присоединяется вдвое больше атомов галогена, чем кислорода, поэтому взаимное отталкивание двух ионов $I^-$ оказывается больше, чем двух ионов $O^{-2}$ (эта особенность отчетливо проявляется у атомов 3*d*-элементов, радиусы которых меньше, чем у атомов остальных *d*-элементов). Действительно, стабильны $V_2O_5$, $CrO_3$, $MnO_2$, $Re_2O_7$, $RuO_4$, $OsO_4$, но не образуются $VCl_5$, $CrCl_6$, $MnCl_4$, $ReCl_7$, $RuCl_8$, $OsCl_8$. В высших фторидах *d*-элементы часто имеют более высокие степени окисления, чем в высших хлоридах, это обусловлено большой электроотрицательностью фтора и малым радиусом его атома.

По значениям энергии Гиббса образования сходных соединений, например $\Delta G_f^\circ$ оксидов (в частности $Mn_nO_m$), нельзя судить об их прочности в зависимости от $w$. Так, для оксидов марганца $\Delta G_f^\circ$ возрастает по абсолютной величине в следующем ряду: MnO (–363 кДж/моль), $MnO_2$ (–466), $Mn_2O_3$ (–878), $Mn_3O_4$ (–1280), но константы равновесия реакций диссоциации оксидов на простые вещества в этом ряду соответствуют выражениям, в которых давление кислорода возводится в различную степень. Отнесение $\Delta G_f^\circ$ к 1 моль кислорода также не может служить характеристикой стабильности соединений, так как эти оксиды (кроме MnO) диссоциируют не на Mn и $O_2$, а на соответствующий низший оксид и кислород. Из значений $\Delta G^\circ$ реакций

$$4MnO_2(к) = 2Mn_2O_3(к) + O_2(г); \qquad \Delta G^\circ = 108 \text{ кДж}$$

$$6Mn_2O_3(к) = 4Mn_3O_4(к) + O_2(г); \qquad \Delta G^\circ = 148 \text{ кДж}$$

$$2Mn_3O_4(к) = 6MnO(к) + O_2(г); \qquad \Delta G^\circ = 382 \text{ кДж}$$

$$2MnO(к) = 2Mn(к) + O_2(г); \qquad \Delta G^\circ = 726 \text{ кДж}$$

следует, что стабильность оксидов в ряду $MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO$ увеличивается. В этом же ряду в согласии с уравнением $\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}$ наблюдается снижение $p_{O_2}$ (для реакций последовательного отщепления кислорода).

В каждой подгруппе *d*-элементов свойства первых элементов (четвертого периода) заметно отличаются от свойств остальных элементов. Сходство элементов пятого и шестого периодов обусловлено явлением лантаноидного сжатия. Наиболее склонен к образованию соединений в низкой степени окисления самый легкий элемент побочной подгруппы, т. е. в пределах каждой подгруппы растет устойчивость высших степеней окисления (например, высшими хлоридами 3*d*-элементов VIБ подгруппы являются $CrCl_3$, $MoCl_5$, $WCl_6$).

Повышение устойчивости высших степеней окисления у тяжелых атомов обусловлено тем, что с увеличением их радиуса валентные электроны оказываются на большем расстоянии от ядра и тем самым эффективно экранированным от него.

Для *d*-элементов характерно не только вертикальное, но еще в большей степени горизонтальное химическое сходство (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Так, Fe, Co и Ni более сходны, чем Fe, Ru и Os, причем не только по характерным значениям степени окисления, но и по свойствам однотипных соединений, в частности значениям стандартных теплот образования, например:

| $ЭCl_2$(к) | $FeCl_2$ | $CoCl_2$ | $NiCl_2$ | $RuCl_2$ | $OsCl_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^\circ_f$, кДж/моль | −400 | −310 | −304 | −230 | −191 |

Однако цинк более похож на кадмий, чем на медь, что видно из следующих данных:

| $ЭCl_2$(к) | $ZnCl_2$ | $CdCl_2$ | $CuCl_2$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta H^\circ_f$, кДж/моль | −415 | −391 | −215 |

В расплавленном состоянии многие соединения *d*-элементов проводят ток, это можно объяснить частичной их диссоциацией, например:

$$V_2O_5 \rightleftarrows VO_2^+ + VO_3^- \qquad 2VF_5 \rightleftarrows VF_4^+ + VF_6^-$$

Полярность связей в соединениях с ростом степени окисления уменьшается: для значений $w$ 1 и 2 связь близка к ионной, для $w = w_{макс}$ она приближается к ковалентной. Поэтому, например, низшие оксиды и гидроксиды *d*-элементов проявляют основные свойства, высшие оксиды – кислотные свойства. Многие низшие галогениды – ионные кристаллы (хорошо растворимые соли), высшие галогениды представляют собой легкоплавкие, легколетучие вещества, подвергающиеся гидролизу. Граница между ними отвечает $w \approx 3$.

Некоторые степени окисления *d*-элементов, проявляемые ими во вполне устойчивых кристаллических веществах, неизвестны или нехарактерны для ионов в водных растворах. Это обусловлено процессами диспропорционирования, например для соединений $Mn^{+6}$ и, при малых значениях $w$, способностью восстанавливать $H_2O$ до $H_2$, в частности для $Cr^{+2}$. При контакте с воздухом возможно и окисление растворенных соединений кислородом.

Восстановительная активность *d*-элементов в одной и той же степени окисления в пределах каждой декады снижается: так, если $Ti^{+2}$ – энергичный восстановитель, то $Zn^{+2}$ восстановителем не является. Соответствующим образом меняется и прочность аналогичных веществ. Наоборот, при $w_{макс}$ окислительная активность растет; так, если $Ti^{+4}$ и $V^{+5}$ – слабые окислители, то $Cr^{+6}$ и $Mn^{+7}$ – энергичные окислители. Невысокая стабильность многих соединений подгрупп VIIIБ и IБ объясняет существование в природе металлов в свободном состоянии (подгруппа меди, семейство платины).

Рис. 3.67 иллюстрирует прочность однотипных соединений *d*-элементов на примере оксидов ЭО и сульфидов ЭS. Из приведенных зависимостей вытекает ряд выводов, в частности заключение о трудности восстановления TiO и VO и о легкости восстановления CuO, о меньшей прочности сульфидов по сравнению с оксидами (и поэтому о легкой их окисляемости).

Среди соединений, содержащих *d*-элементы, распространены соединения переменного состава. К ним относится большинство оксидов (элементы глав-



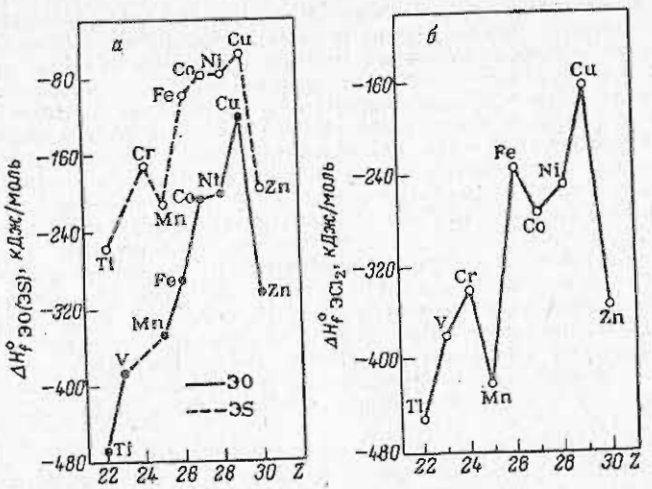



Рис. 3.67. Изменение стандартной энтальпии образования оксидов и сульфидов (*а*) и хлоридов (*б*) *d*-элементов в пределах четвертого периода

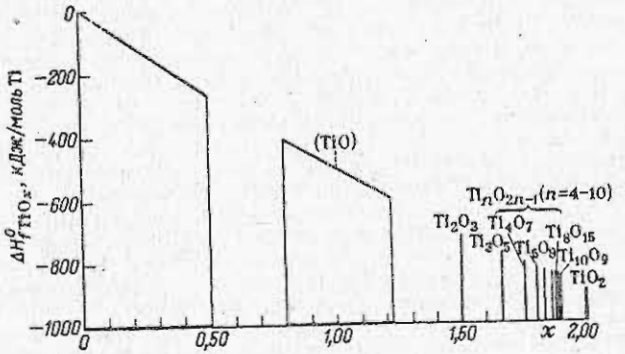



Рис. 3.68. Зависимость стандартной энтальпии образования оксидов титана от кислородного индекса

ных подгрупп реже образуют оксиды переменного состава). Общее необходимое условие образования соединений переменного состава – возможность проявления двух и более несильно отличающихся по стабильности степеней окисления. Очень много соединений переменного состава известно для оксидов. Так, если в системе магний – кислород могут существовать только две твердые фазы строго определенного состава (Mg и MgO), то в системе титан – кислород имеется много различных фаз как переменного, так и практически постоянного состава (рис. 3.68). При мольном соотношении O : Ti < 0,5 образуется гомогенная фаза, которую можно рассматривать как твердый раствор, состоящий из $Ti_2O$ ($TiO_{0,5}$) и титана. При соотношении O : Ti > 0,5 формируется смесь двух фаз – $TiO_{0,5}$ и $TiO_{0,8}$; при

O : Ti = 0,8 система вновь становится гомогенной и остается такой вплоть до соотношения O : Ti ≤ 1,2. Таким образом, в данной системе имеются две обширные области гомогенности (их границы с нагреванием несколько расширяются). В зоне, богатой кислородом, помимо $TiO_2$ с очень узкой областью гомогенности ($TiO_{1,989} - TiO_{2,000}$) содержится «гомологический ряд» фаз.

Переход в $ЭO_x$ от одного количественного соотношения элементов к другому сопровождается не только постепенным изменением свойств (в приведенном примере энтальпий образования), но и постепенным изменением природы химической связи. Так, в ряду Ti – O (твердый раствор) – $Ti_2O_3 - Ti_3O_5 - Ti_5O_9 - Ti_{10}O_{19} - TiO_2$ связь меняется от металлической до почти ковалентной. Кроме того, большое число соединений в системах *d*-элемент – кислород являются солеподобными; так, соединение состава $Cr_5O_{12}$ – это соль $Cr_2^{+3}(Cr^{+6}O_4)_3$, а $V_3O_7$ – это соль $V^{+4}(V_2^{+5}O_7)$.

Среди сульфидов *d*-элементов также есть соединения переменного состава; при повышенном содержании серы (относительно стехиометрического состава) возможно образование цепей S–S. Нитриды и карбиды *d*-элементов – обычно соединения внедрения, их аналогами являются силициды и фосфиды. Известны также галогениды переменного состава, в частности $NbCl_{3,00} - NbCl_{3,13}$.

В отличие от элементов главных подгрупп, которые образуют с водородом солеобразные, полимерные или летучие соединения, *d*-элементы образуют соединения внедрения. Эти соединения даже при большом содержании водорода имеют высокую электропроводность и металлический блеск и, в отличие от гидридов элементов главных подгрупп, меньшую плотность и большую хрупкость. Большинство $ЭH_x$ имеет переменный состав.

Большинство *d*-элементов образуют соединения, содержащие связи Э–Э. Наиболее типичны такие соединения для тяжелых *d*-элементов (Nb, Ta, Mo, W, Re) в низших степенях окисления. Эти вещества называются *кластерами* (от английского cluster – группа, рой, гроздь). К ним относятся некоторые карбонилы, низшие галогениды, оксиды-галогениды, низшие оксиды и ряд сульфидов. Межатомное рассстояние Э–Э в кластерах иногда меньше, чем в металлах, что указывает на прочность связей Э–Э.

Примером кластера служит диамагнитный ион $(W_2Cl_9)^{3-}$. В нем между атомами вольфрама имеются одна σ- и две π-связи; связь W≡W (240 пм) короче металлической связи W–W (280 пм). В отличие от $(W_2Cl_9)^{3-}$, ион $(Cr_2Cl_9)^{3-}$ не является кластером; это сдвоенный октаэдр, в котором атомы хрома не связаны друг с другом непосредственно (их соединяют хлорные мостики). Действительно, ион $(Cr_2Cl_9)^{3-}$ парамагнитен (имеет три неспаренных электрона), расстояние между атомами хрома 310 пм, что больше межатомного расстояния в решетке металлического хрома (254 пм).

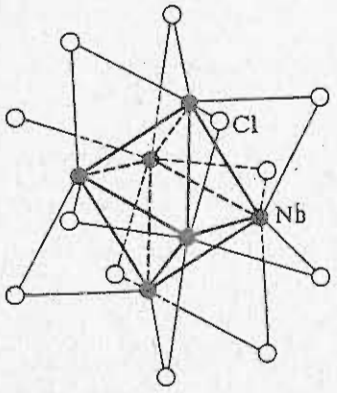



Рис. 3.69. Строение иона $(Nb_6Cl_{12})^{2+}$

Образование кластерных соединений с низшей степенью окисления элемента, например у $ЭГ_n$, означает, что при переходе элементного металлического вещества Э, содержащего связи Э–Э, в галогенид $ЭГ_n$ не происходит разрушения всех связей Э–Э (с заменой их на связь Э–Г). Часть этих связей (несколько измененных при образовании $ЭГ_n$) сохраняется, что обусловливает стойкость $ЭГ_n$, так как разрыв всех связей Э–Э в металле потребовал бы большей затраты энергии (теплоты атомизации у *d*-металлов велики). Известны кластеры с треугольной ($Э_3$) и октаэдрической ($Э_6$) группами атомов металла, наиболее распространены последние. На рис. 3.69 представлен катион $(Э_6Г_{12})^{2+}$ шестиядерного кластера $Nb_6Cl_{14}$.



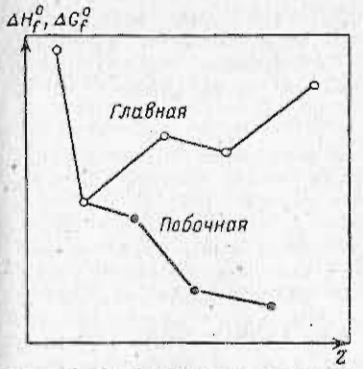



Рис. 3.70. Изменение стандартных энтальпий и энергии Гиббса образования однотипных соединений элементов в пределах главной и побочной подгрупп (схема)

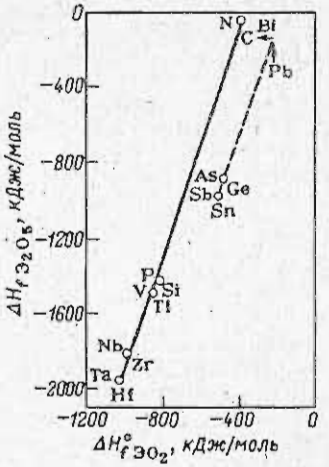



Рис. 3.71. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования высших оксидов элементов IV и V групп

Характерная особенность *d*-элементов (в отличие от элементов главных подгрупп) заключается в том, что их соединения, отвечающие высшим степеням окисления элемента, не проявляют вторичную периодичность во многих свойствах, в том числе в таких как температура плавления, термодинамические характеристики $S^\circ$, $\Delta H_f^\circ$, $\Delta G_f^\circ$ (рис. 3.70).

Однотипность такого рода зависимостей приводит к соотношению, которое иллюстрирует рис. 3.71.

Галогениды $ЭГ_n$ нередко восстанавливаются водородом легче, чем оксиды ЭО, так как первый процесс сопровождается большим изменением (увеличением) энтропии. Из всех галогенидов $ЭГ_n$ наименее прочны иодиды $ЭI_n$ (на этом основан иодидный способ очистки металлов, см. разд. 8.2). Так как для процесса взаимодействия оксидов *d*-элементов с галогенами $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то прямое вытеснение кислорода из оксидов галогенами исключено. Чтобы осуществить процесс взаимодействия оксида с галогеном, необходимо связывать кислород подходящим реагентом, что дает выигрыш в энергии Гиббса реакции, а часто и рост энтропии. Так, если первая из указанных ниже реакций невозможна, то вторая осуществима:

$$TiO_2(к,\ рутил) + 2Cl_2(г) = TiCl_4(г) + O_2(г);\ \Delta G^\circ = 162\ кДж$$

$$TiO_2(к,\ рутил) + 2C(графит) + 2Cl_2(г) = TiCl_4(г) + 2CO(г);\ \Delta G^\circ = -112\ кДж$$

Летучесть галогенидов $ЭГ_n$ растет при увеличении числа *n*, что обусловливает способность к диспропорционированию низших галогенидов при нагревании. Это объясняет и тот факт, что некоторые высшие галогениды более стойки не в твердом, а газообразном состоянии.

Несколько отличаются все элементы подгруппы IIБ (подгруппа цинка) от остальных *d*-элементов. Это обусловлено тем, что их атомы в невозбужденном состоянии имеют заполненные *d*-орбитали. По свойствам они приближаются к элементам главных подгрупп – они более энергичные восстановители, чем соседние *d*-элементы, сравнительно легкоплавки и летучи, их ионы в водных растворах не окрашены и т. д.

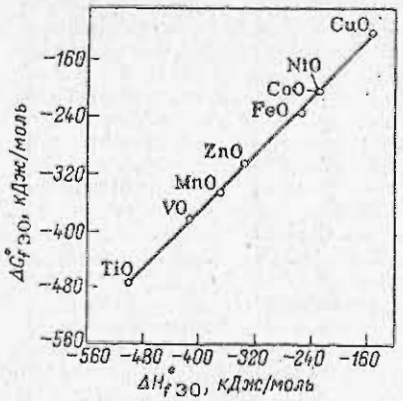



Рис. 3.72. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса образования оксидов ЭО *d*-элементов четвертого периода

Отличие свойств элементов подгруппы IIБ можно показать на следующем примере. Обычно для ряда сходных процессов между $\Delta H$ и $\Delta G$ существует приближенная линейная взаимосвязь. Она справедлива, в частности, и для процессов образования оксидов 3*d*-элементов из простых веществ (рис. 3.72). Следует обратить внимание на то, что положение точки на рис. 3.72 для ZnO не соответствует положению цинка в первой вставной декаде, которую он замыкает (см. также рис. 3.67).

Для элементов побочных подгрупп весьма характерно образование разнообразных прочных комплексных соединений (особенно для 4*d*- и 5*d*-элементов). Высокая их прочность обусловлена тем, что *d*-орбитали простираются далеко от ядра атома (иона), поэтому атомы *d*-элементов подвержены сильному влиянию координационного окружения и сами оказывают значительное влияние на соседние атомы (ионы). В частности, для *d*-элементов типично образование карбонилов и сэндвич-соединений $ЭR_2$, где $R = C_5H_5$, $C_6H_6$ и другие циклические непредельные углеводороды. Карбонилы $Э(CO)_n$ и $Э_n(CO)_m$ легкоплавки, не растворимы в воде, индифферентны к кислотам и основаниям, растворяются в неполярных растворителях, легколетучи, что указывает на ковалентность связей металл–CO.

Большинство соединений *d*-элементов окрашено. Возникновение окраски объясняется расщеплением энергетических уровней ионов *d*-элементов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) *d*-электронов с низшего энергетического уровня на высший (см. разд. 2.7).

Велика роль соединений *d*-элементов в каталитических, в том числе биохимических процессах. Почти все биологические катализаторы (ферменты) имеют активную группу, содержащую атом *d*-элемента. Поэтому при весьма низком содержании соединений *d*-элементов в растительных и животных организмах они вместе с тем имеют решающее биологическое значение. В последние десятилетия возникла новая область науки – бионеорганическая химия, которая изучает такие соединения.

## 8.1. ПОДГРУППА IIIБ (СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, ЛАНТАН, АКТИНИЙ)

Рассмотрение химии *d*-элементов целесообразно начинать с IIIБ подгруппы, содержащей элементы с конфигурацией $d^1$. Именно эта подгруппа расположена первой в длиннопериодном варианте периодической системы Д. И. Менделеева. (Подгруппа IIIБ включают также лантаноиды и актиноиды – *f*-элементы, см. гл. 9).

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для элементов IIIБ группы характерно проявление степени окисления +3. Из соединений этих элементов наибольшее практическое значение имеют оксиды $Э_2O_3$, хлориды $ЭCl_3$ и нитраты $Э(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Э = Y, La), $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$.

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет Sc $6 \cdot 10^{-4}$%, Y $2{,}8 \cdot 10^{-3}$%, La $1{,}8 \cdot 10^{-3}$%, Ac $6 \cdot 10^{-10}$% (природный изотоп $^{227}_{89}Ac$ – ничтожно малая примесь в минералах, содержащих уран).



Эти элементы встречаются только в виде соединений. Близкие по свойствам иттрий, лантан и лантаноиды находятся вместе в природных образованиях (их объединяют названием *редкоземельные элементы* – РЗЭ; заметно отличающийся скандий обычно не относят к РЗЭ).

Иногда встречается монацитовый песок – изоморфная смесь ортофосфатов редкоземельных элементов $ЭPO_4$ и ортосиликата тория $ThSiO_4$. Известно много других минералов, содержащих РЗЭ и Sc. Это, в частности, тортвейтит $(Y, Sc)_2Si_2O_7$. РЗЭ – постоянная примесь (до 3%) к фосфоритам и апатитам.

**3. Получение.** Извлечение Sc, Y, La из руд сопряжено с трудоемкими операциями – обогащением и последующей переработкой различными химическими методами для получения промежуточных продуктов $Э_2O_3$ или $ЭГ_3$. Сравнительно проста технология переработки скандийсодержащих минералов. Ниже дана схема производственных процессов получения $Sc_2O_3$:

$$Sc_2Si_2O_7 \xrightarrow{C,\ t} Sc_4C_3 \xrightarrow{HCl\,(р)} ScCl_3 \xrightarrow{H_2C_2O_4\,(р)} Sc_2(C_2O_4)_3(к) \xrightarrow{t} Sc_2O_3$$

Металлические Sc, Y, La получают путем металлотермического восстановления $ЭCl_3$ и $Э_2O_3$ магнием. Из образующегося сплава магния с металлом магний удаляют высокотемпературной отгонкой в вакууме. Для производства Sc, Y, La используют также реакции фторидов и хлоридов этих металлов с кальцием (получение Sc, Y) и щелочными металлами (получение Y, La), а также электролиз расплавов фторидов или хлоридов с добавками NaCl или KCl, вводимыми для понижения температуры плавления. Так, интенсивное течение процесса

$$2YF_3(к) + 3Ca(к) = 2Y(к) + 3CaF_2(к)$$

обусловлено тем, что для него $\Delta G^\circ = -245$ кДж.

Отделить лантан от других РЗЭ трудно, поэтому часто получают сплав всех РЗЭ, в котором преобладают La и Ce. Этот материал называют мишметаллом (по-немецки – смешанный металл).

**4. Свойства.** Y, La, Ac – серебристо-белые металлы, Sc имеет желтоватый оттенок. Металлы Sc и Y не изменяются на воздухе, а La и Ac быстро тускнеют, покрываясь пленкой гидроксида. Лантан пирофорен, отделенные в результате трения или удара частицы металла сами загораются на воздухе. Некоторые свойства Sc, Y, La и Ac указаны в табл. 3.6.

Sc, Y, La, Ac – первые *d*-элементы в соответствующих периодах периодической системы. Строение внешних электронных оболочек их атомов $(n-1)d^1ns^2$, тогда как элементы главной подгруппы (IIIA) имеют конфигурацию внешнего слоя $ns^2np^1$. Поэтому свойства простых веществ подгрупп IIIA и IIIБ сильно различаются. Вместе с тем ионы $Al^{3+}$ (группа IIIA) и $Sc^{3+}$, $Y^{3+}$, $La^{3+}$, $Ac^{3+}$ (группа IIIБ) являются аналогами, так как все они имеют электронную конфигурацию атомов благородных газов. Наоборот, ионы $Ga^{3+}$, $In^{3+}$, $Tl^{3+}$ (группа IIIA), у которых внешний электронный слой содержит 10*d*-электронов, не являются аналогами $Sc^{3+}$, $Y^{3+}$, $La^{3+}$, $Ac^{3+}$ (см. разд. 7.3.3).

Данная закономерность обусловливает своеобразное изменение свойств соединений элементов третьей подгруппы периодической системы: зависимость

*Таблица 3.6. Некоторые свойства элементов подгруппы скандия*

| Металл | Т.пл., °C | Т.кип., °C | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Sc | 1539 | 2700 | 3,02 | −2,08 ($Sc^{3+}/Sc$) |
| Y | 1526 | 3340 | 4,47 | −2,37 ($Y^{3+}/Y$) |
| La | 920 | 3470 | 6,16 | −2,52 ($La^{3+}/La$) |
| Ac | 1050 | 3300 | 10,1 | −2,6 ($Ac^{3+}/Ac$) |

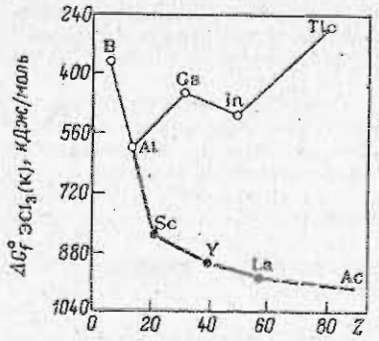



Рис. 3.73. Изменение стандартных энтальпий образования хлоридов элементов в пределах III группы

свойств от порядкового номера элемента является плавной в ряду B–Al–Sc–Y–La, а в подгруппе IIIA она претерпевает резкое изменение при переходе от Al к Ga (рис. 3.73).

Рассматриваемые элементы являются очень активными металлами, по многим свойствам напоминающими магний и кальций.

Актиний – радиоактивный элемент, наиболее долгоживущий его изотоп $^{227}Ac$ имеет период полураспада 21,77 года.

Свойства оксидов $Э_2O_3$ и гидроксидов $Э(OH)_3$ элементов подгруппы IIIБ закономерно изменяются при переходе от Sc к Ac. Гидроксид $Sc(OH)_3$ – слабое основание с признаками амфотерности, а $La(OH)_3$ – неамфотерный гидроксид, сильное основание, напоминающее $Ca(OH)_2$. Подобно CaO, оксид лантана быстро реагирует с водой, выделяя значительное количество теплоты:

$$CaO(к) + H_2O(ж) = Ca(OH)_2(к); \qquad \Delta H^\circ = -58 \text{ кДж}$$

$$0{,}5La_2O_3(к) + 1{,}5H_2O(ж) = La(OH)_3(к); \qquad \Delta H^\circ = -77 \text{ кДж}$$

Рассматриваемые металлы вытесняют водород из кислот. При растворении скандия в разб. $HNO_3$ образуется $NH_4NO_3$:

$$8Sc + 30HNO_3 \longrightarrow 8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

При нагревании металлы подгруппы IIIБ реагируют с кислородом, образуя $Э_2O_3$, с азотом, давая ЭN, и с многими другими веществами.

Sc, Y и La склонны к комплексообразованию, причем в пределах подгруппы координационные числа элементов растут: если для Sc типично к. ч. 6, то у Y и La оно достигает 8 и 9. Соли этих элементов $ЭF_3$, $Э_2(SO_4)_3$, $Э_2(CO_3)_3$, $Э(NO_3)_3$ образуют с соответствующими солями щелочных металлов комплексные соединения вида $M^+_n[ЭF_{n+3}]$ $(n = 1, 2, 3)$, $M^+_3ЭX_3$ $(X = SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, C_2O_4^{2-})$, $M^+[ЭX_2]$ $(X = SO_4^{2-}, C_2O_4^{2-})$, $M^+_2[Э(NO_3)_5]$. Эти комплексы в растворах сравнительно легко диссоциируют, они ближе к двойным солям. Наиболее устойчивы фтороскандиаты $M^+_3[ScF_6]$. В кристаллогидратах и водных растворах существуют аквакомплексы $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$, $[Y(H_2O)_9]^{3+}$, $[La(H_2O)_9]^{3+}$.

**5. Соединения.** При нагревании с водородом Sc, Y, La образуют гидриды $ЭH_2$ (при недостатке водорода) и $ЭH_3$ (при избытке $H_2$). Эти соединения представляют собой твердые вещества серого или черного цвета, электропроводны. Гидриды $ЭH_2$ имеют решетку флюорита ($CaF_2$), а $ЭH_3$ – это фазы внедрения атомов H в структуру $ЭH_2$. Гидриды $ЭH_2$ элементов IIIБ подгруппы в отличие от гидридов других *d*-элементов легко окисляются кислородом и реагируют с водой с выделением $H_2$ (подобно гидридам *s*-элементов).

Тугоплавкие оксиды скандия, иттрия и лантана $Э_2O_3$ образуются при нагревании металлов с кислородом, а также при прокаливании гидроксидов $Э(OH)_3$ и солей $Э(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, $Э_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$. Усиление основных свойств оксидов металлов подгруппы IIIБ отвечает возрастанию скорости взаимодействия их с разбавленными кислотами в ряду $Sc_2O_3$–$Y_2O_3$–$La_2O_3$; это соответствует и следующим данным:

$$Sc_2O_3(к) + 3H_2O(ж) = 2Sc(OH)_3(к); \qquad \Delta G^\circ = 5 \text{ кДж}$$

$$Y_2O_3(к) + 3H_2O(ж) = 2Y(OH)_3(к); \qquad \Delta G^\circ = -68 \text{ кДж}$$

$$La_2O_3(к) + 3H_2O(ж) = 2La(OH)_3(к); \qquad \Delta G^\circ = -154 \text{ кДж}$$



В реакции сплавления $Sc_2O_3$ со щелочью проявляются амфотерные свойства этого оксида

$$Sc_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaScO_2 + H_2O$$

Оксиды $Y_2O_3$ и $La_2O_3$ практически неамфотерны.

Студнеобразные белые осадки гидроксидов $Э(OH)_3$ образуются при обработке солей $Э^{3+}$ растворами щелочей или водным аммиаком. Гидроксид скандия можно получить из соли $Sc^{3+}$ также гидролитическим осаждением тиосульфатом:

$$2ScCl_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Sc(OH)_3 + 3SO_2 + 3S + 6NaCl$$

Это окислительно-восстановительная реакция, на которой основано количественное (гравиметрическое) определение скандия.

Гидроксид скандия амфотерен и подобно $Al(OH)_3$ растворяется в избытке раствора щелочи с образованием комплексной соли:

$$Sc(OH)_3(р) + 3NaOH(р) \xrightarrow{t} Na_3[Sc(OH)_6](р)$$

Фториды $ЭF_3$ малорастворимы в воде; их получают действием фторидов щелочных металлов в растворе на соли Sc, Y, La.

При взаимодействии фторидов с оксидами элементов IIIБ группы образуются оксиды-фториды ЭOF:

$$Э_2O_3 + ЭF_3 \xrightarrow{t} 3\,ЭOF$$

Хлориды $ЭCl_3$ можно получить прямым синтезом, действием HCl на сульфиды $Э_2S_3$, действием хлора на карбиды $ЭC_2$ или на нагретую смесь $Э_2O_3$ с углеродом, а также нагреванием $Э_2O_3$ с $NH_4Cl$:

$$Э_2O_3 + 6NH_4Cl \longrightarrow 2ЭCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

Рассматриваемые $ЭCl_3$ с хлоридами некоторых металлов образуют двойные соли.

Бромиды $ЭBr_3$ получают при действии газообразного HBr на $ЭCl_3$ или $Э_2S_3$. Иодиды $ЭI_3$ образуются при взаимодействии металлов подгруппы IIIБ с $I_2$, $ЭCl_3$ с HI(г), $Э_2O_3$ с $NH_4I$. Хлориды, бромиды, иодиды элементов подгруппы IIIБ хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты.

При термическом разложении кристаллогидратов $ЭCl_3$ получаются оксиды-хлориды, растворимые в концентрированных кислотах:

$$ScCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow[-H_2O]{} ScCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[-H_2O,\,-HCl]{} Sc(OH)_2Cl \xrightarrow[-H_2O]{} ScOCl$$

Сульфиды металлов подгруппы IIIБ $Э_2S_3$ образуются при взаимодействии этих металлов с серой или сульфатов $Э_2(SO_4)_3$ с углеродом (при нагревании). Известны также оксиды-сульфиды $Э_2O_2S$.

Сульфаты $Э_2(SO_4)_3$ получают по реакции $Э_2O_3$, $Э(OH)_3$ и $Э_2(CO_3)_3$ с $H_2SO_4$; они образуют кристаллогидраты, легко растворимые в воде.

Нитраты $Э(NO_3)_3$ получают, действуя $HNO_3$ на металлы или их оксиды. Высшие кристаллогидраты имеют состав $Э(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Э = Y, La), $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$. При нагревании нитраты и их кристаллогидраты превращаются в основные нитраты, а затем в оксиды (при этом выделяются $NO_2$ и $O_2$).

Карбонаты $Э_2(CO_3)_3$ образуются при обработке растворов $Э(NO_3)_3$ карбонатами натрия или калия или при взаимодействии $Э(OH)_3$ с $CO_2$. Известны также основные карбонаты.

Нитриды ЭN образуются при взаимодействии металлов или гидридов $ЭH_3$ с азотом, а также при сильном нагревании карбидов Sc, Y, La с $N_2$ и $Э_2O_3$ с C и $N_2$. Нитриды иттрия и лантана разлагаются водой:

$$ЭN + 3H_2O \longrightarrow Э(OH)_3 + NH_3$$

Карбид лантана $LaC_2$ получают как и другие карбиды взаимодействием $La_2O_3$ с углеродом при высокой температуре. Он легко взаимодействует с

водой с образованием $La(OH)_3$ и выделением $H_2$, $C_2H_2$ и других углеводородов.

6. Применение. Скандий, иттрий и лантан являются компонентами ряда сплавов, используемых в современной технике.

Скандий как металл сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической и коррозионной стойкостью. Поэтому он весьма перспективен как конструкционный материал (в авиа-и ракетостроении) и как легирующая добавка (в металлургии). Однако пока скандий еще не нашел широкого применения вследствие высокой его стоимости.

Иттрий, обладающий малым сечением захвата нейтронов, используется как компонент конструкционных материалов ядерных реакторов. Малые количества иттрия улучшают легирующее действие различных металлов (Cr, W, Mo и др.). Небольшая добавка (≈0,4%) мишметалла к нихрому значительно увеличивает срок его службы (приблизительно в 10 раз при 1000° С).

Значительное применение находят соединения Sc, Y и La. Оксиды $Э_2O_3$ и другие соединения используют как катализаторы. Оксид иттрия – высокоогнеупорный материал, разработана технология изготовления керамических изделий из $Y_2O_3$, в том числе и совершенно прозрачных. Прозрачная керамика – твердый раствор оксидов тория и иттрия – выдерживает нагревание до 2200° С. Оксиды $Sc_2O_3$ и $Y_2O_3$ используют для изготовления ферритов – магнитных материалов, применяемых в радиоэлектронике и ЭВМ. Соединения Sc, Y и La широко применяют в качестве люминофоров и активаторов в цветном телевидении. Ряд лазерных материалов содержит иттрий.

*Дополнение*

**Скандий***

$w = 0$

$\alpha$ = Sc – реш. Mg, $d(Sc—Sc) = 320$ пм, при 1335° С, превращается в $\beta$ = Sc, реш. Cu.

ScC(к), $Sc_4C_3$(к).

$w = +3$

$Sc_2O_3$ – реш. $Mn_2O_3$, т. пл. 2300° С; $Sc(OH)_3$, ПР = $10^{-38}$, при 250° С превращается в ScO(OH).

Галогениды. Межатомное расстояние $d(Sc-Г)$ в газообразных $ScГ_3$: 191 пм (F), 232 пм (Cl), 247 пм (Br), 268 пм (I). $ScF_3$ – т. пл. 1530° С; $ScCl_3$ – т.пл. 960° С (под давлением), т. кип. 965° С. $ScBr_3$ – т. пл. 960° С (под давлением), т. кип. 929° С (возг.); $ScI_3$ – т. пл. 945° С (под давлением), т. кип. 910° С (возг.). $ScCl_3$, $ScBr_3$, $ScI_3$ образуют кристаллогидраты с 6 молекулами $H_2O$.

$Sc_2S_3$(к) – желтый, полностью гидролизуется; ScN – реш. NaCl, т. пл. 2650° С, не раств. в кислотах и щелочах.

Ацетилацетонат скандия $Sc(C_5H_7O_2)_3$ – т. пл. 187° С, возг. в вакууме при 200° С, не раств. в $H_2O$ (в отличие от аналогичных соединений РЗЭ).

## 8.2. ПОДГРУППА IVB (ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ, КУРЧАТОВИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для Ti характерны степени окисления +3($TiCl_3 \cdot 6H_2O$) и особенно +4($TiO_2$, $TiCl_4$, $TiOSO_4$, $BaTiO_3$); Zr и Hf в своих соединениях обычно проявляют степень окисления +4 [$ЭO_2$, $ЭCl_4$, $Э(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $Э_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$].

---

* Соединения иттрия и лантана аналогичны соединениям лантаноидов, дополнительный материал о них приведен в гл. 9.



Курчатовий Ku – радиоактивный элемент, синтезированный с помощью ядерной реакции плутония с неоном. Получено несколько изотопов курчатовия, из них наибольший период полураспада (65 с) у $^{261}Ku$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Ti 0,57%, Zr $1{,}7 \cdot 10^{-2}$%, Hf $3{,}2 \cdot 10^{-4}$%. Таким образом, титан довольно распространен (в земной коре его больше, чем углерода), а цирконий и гафний – сравнительно редкие элементы.

Данные элементы встречаются только в виде соединений. Основными минералами, содержащими титан, являются $TiO_2$, который встречается в различных формах – рутил, брукит, анатаз, а также ильменит $FeTiO_3$ и титаномагнетит $FeTiO_3 \cdot xFe_3O_4$. Важнейшие минералы циркония – это бадделеит $ZrO_2$, циркон $ZrSiO_4$. Гафний частично замещает $Э^{+3}$ в тортвейтите $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ и является постоянным спутником циркония в его минералах (от 0,5 до 4% по отношению к содержанию циркония).

3. Получение. В производстве титана титановые руды обогащают комплексными методами, включающими гравитационное обогащение и магнитную сепарацию. Если сырьем является ильменит $FeTiO_3$, то его обрабатывают конц. $H_2SO_4$ и получают $FeSO_4$ и $TiOSO_4$, гидролизом последнего выделяют $TiO_2$. Проводят также нагревание $FeTiO_3$ с коксом и флюсами в электропечах, в результате образуются чугун и шлаки, богатые $TiO_2$ (до 90%).

Выделенный $TiO_2$ переводят в $TiCl_4$:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{t} TiCl_4 + 2CO$$

Из $TiCl_4$ получают металлический титан восстановлением магнием или натрием:

$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow 2MgCl_2 + Ti;\quad TiCl_4 + 4Na \longrightarrow 4NaCl + Ti$$

Процесс ведут в реакторах из хромоникелевой стали в атмосфере аргона при 800–900° С. Непрореагировавший Mg и $MgCl_2$ удаляют вакуумной отгонкой при 1000° С, Na и NaCl – растворением в воде (с небольшой добавкой HCl).

В описанных процессах титан получается в виде губчатой массы. Для изготовления слитков ее плавят в электродуговой печи. Металл высокой чистоты получают иодидным методом (см. ниже).

Для получения циркония и гафния концентраты их силикатов разлагают спеканием с CaO или $CaCO_3$ (продукты спекания обрабатывают конц. $H_2SO_4$), сплавлением с NaOH или $Na_2CO_3$, спеканием с фторосиликатом калия:

$$ZrSiO_4 + K_2[SiF_6] \longrightarrow K_2[ZrF_6] + 2SiO_2$$

а также путем карбидизации (в результате которой образуется летучий при высокой температуре монооксид кремния) и последующего хлорирования:

$$ZrSiO_4 + 4C \xrightarrow{1900^\circ C} ZrC + SiO\uparrow + 3CO\uparrow$$

$$ZrC + 2Cl_2 \xrightarrow{t} ZrCl_4 + C$$

Металлические Zr и Hf получают натрийтермическим восстановлением хлоридов $ЭCl_4$ или комплексных фторидов:

$$ЭCl_4 + 4Na \longrightarrow Э + 4NaCl$$

$$K_2[ЭF_6] + 4Na \longrightarrow Э + 2KF + 4NaF$$

Необходимость применения металлотермического восстановления галогенидов при получении Ti, Zr, Hf обусловлена очень большой прочностью их оксидов, нитридов, карбидов.

Разделение соединений циркония и гафния осуществляется труднее, чем соединений любых соседних элементов, включая лантаноиды, так как их химические свойства ближе друг к другу, чем у всех остальных пар родственных элементов (рис. 3.74). Химическое сходство Zr и Hf обусловлено очень

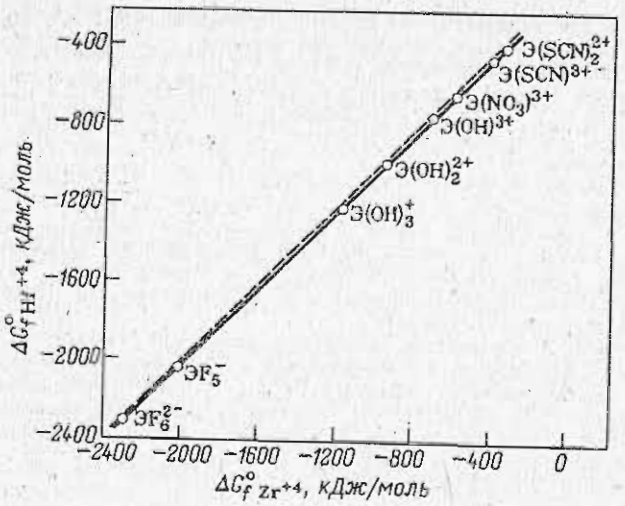



Рис. 3.74. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования комплексных ионов, содержащих $Zr^{+4}$, $Hf^{+4}$ в водном растворе
Прямая почти совпадает с пунктирной линией, отвечающей равенству величин $\Delta G^\circ_f$

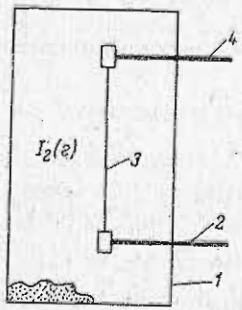
близкими значениями радиусов атомов и ионов. Хотя электронов в атоме Hf больше, чем в атоме Zr, но вследствие лантаноидного сжатия атомных оболочек гафния радиусы его атома и ионов почти такие же, как радиусы атома и соответствующих ионов циркония (см. табл. 1.3 и 1.5.).

Для отделения циркония от гафния применяют дробную кристаллизацию комплексных фторидов $K_2[ZrF_6]$ и $K_2[HfF_6]$, ректификацию летучих соединений $ЭCl_4$ и других, ионный обмен, селективную экстракцию (последний метод наиболее широко применяют в промышленности).

Ван Аркель и де Бур (Голландия, 1924 г.) разработали оригинальный метод получения очень чистого циркония. Это так называемый метод иодидной очистки, который основан на реакции

$$Zr(к) + 2I_2(г) \underset{t}{\rightleftharpoons} ZrI_4(г)$$

Реакцию ведут в вакууме (0,01 Па); до 200° С образуется $ZrI_4$, выше 200° С – $ZrI_2$. В настоящее время этот метод используется и для получения других элементных веществ высокой чистоты (Ti, Si, B и др.)




На рис. 3.75 показана схема устройства для проведения иодидной очистки. В камеру помещают подлежащий очистке цирконий в смеси с небольшим количеством иода. При слабом нагревании (≈300° С) образуется летучий иодид $ZrI_4$, который разлагается

Рис. 3.75. Схема устройства для проведения иодидной очистки циркония:
*1* – камера для загрузки загрязненного металла (порошка); *2*, *4* – токоподводы; *3* – нагреваемая проволока из чистого Zr



*Таблица 3.7. Некоторые свойства титана, циркония и гафния*

| Металл | Т.пл., °С | Т.кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Ti | 1668 | 3260 | 4,51 | −1,75 ($Ti^{3+}/Ti$) |
| Zr | 1855 | 4330 | 6,51 | −1,43 ($Zr^{4+}/Zr$) |
| Hf | 2222 | 5400 | 13,31 | −1,57 ($Hf^{4+}/Hf$) |

на металлической проволоке из чистого циркония, нагреваемой током до 1300° С. В результате на проволоке нарастает слой чистого циркония, а выделившийся иод поступает обратно в камеру и реагирует с новыми порциями циркония. Примеси остаются на дне камеры.

В данной транспортной реакции происходит как бы «перегонка наоборот» – цирконий переносится (химической реакцией) из менее нагретых участков аппарата в зону сильного нагревания. Высокая чистота продукта обусловлена тем, что примеси, содержащиеся в исходном металле, либо не реагируют с $I_2$, либо образуют нелетучие иодиды.

Бестигельной зонной плавкой металла, прошедшего иодидную очистку, получают титан особой чистоты, содержащий 99,9999% Ti.

**4. Свойства.** Ti, Zr, Hf – серебристо-белые ковкие металлы. При загрязнении O, N, H, C, B и другими примесями теряют пластичность, становятся твердыми и хрупкими. При нагревании сильно поглощают водород и азот, образуя гидриды и нитриды, поэтому сваривать их можно только аргоно-дуговой сваркой. Некоторые свойства Ti, Zr и Hf указаны в табл. 3.7.

Строение внешних электронных оболочек атомов рассматриваемых элементов Ti $3d^24s^2$, Zr $4d^25s^2$, Hf $4f^{14}5d^26s^2$. Не являясь аналогами германия, олова и свинца в состоянии $w = 0$, Ti, Zr и Hf проявляют черты сходства с ними в состоянии $w = 4$. На одном примере это показывает рис. 3.76. Из него также видно, что свойства соединений элементов в ряду C–Si–Ti–Zr–Hf изменяются монотонно (аналогичная закономерность наблюдается в III группе элементов, см. рис. 3.73).

Если для элементов подгруппы IVA характерны степени окисления 2 и 4, то для элементов побочной подгруппы характерны значения $w$, равные 2, 3, 4. Соединений $Э^{+2}$(Э = Ti, Hf, Zr) немного, они неустойчивы (особенно для Zr и Hf), легко окисляются на воздухе. Неустойчивость соединений $Ti^{+2}$ в водном растворе обусловлена тем, что они окисляются водой, хотя кристаллический хлорид $TiCl_2$ устойчив даже при сравнительно высокой температуре ($\Delta G^\circ_f = -473$ кДж/моль). Соединения $Э^{+2}$ получают путем восстановления соединений $Э^{+3}$ и $Э^{+4}$.

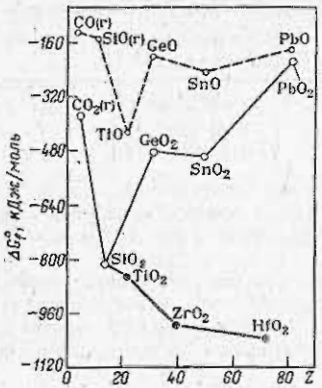
Известно довольно много соединений $Ti^{+3}$, как простых, так и комплексных, анионного и катионного типов обычно с координационным числом 6. Примером таких комплексов служит парамагнитный октаэдрический комплексный катион $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$; его строение рассмотрено в разд. 2.7.

Соединений $Zr^{+3}$ и $Hf^{+3}$ известно мало.

Наиболее многочисленны соединения $Э^{+4}$, как простые, так и комплексные. Они наиболее стабильны.

Зависимость, представленная на рис. 3.77, показывает, что энтальпии образования различных соединений титана и циркония уменьшаются по абсолютному значению при понижении степени окисления элемента и что изменение $\Delta H^\circ_f$ (а также $\Delta G^\circ_f$) в сопоставляемых рядах $Ti^{+4} - Zr^{+4}(Ti^{+3}, Ti^{+2})$ происходит закономерно.

Стабильность соединений $Э^{+2}$ и $Э^{+3}$ в пределах подгруппы IVБ снижается, а для соединений $Э^{+4}$ растет. Поэтому, если $Ti^{+4}$ сравнительно легко восстанавливается до низшей степени окисления, то Zr и Hf почти во всех соединениях четырехвалентны. Этим элементы подгруппы IVБ отличаются от элементов подгруппы германия, для которых характерно усиление тенденции к переходу $Э^{+4} \longrightarrow Э^{+2}$ с ростом порядкового номера элемента.



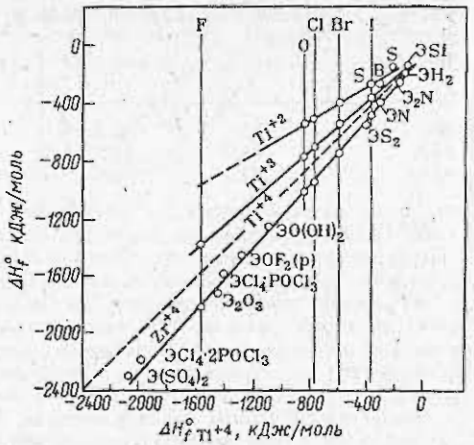




Рис. 3.76. Изменение стандартной энергии Гиббса образования оксидов и диоксидов элементов в пределах IV группы

Рис. 3.77. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования кристаллических соединений $Ti^{+4}$ и $Zr^{+4}$, $Ti^{+3}$, $Ti^{+2}$

Титан, цирконий, гафний на холоду малоактивны; они весьма устойчивы на воздухе и в воде, что обусловлено образованием на поверхности металлов тонкой, но очень прочной пленки оксида $ЭO_2$. При комнатной температуре Ti, Zr, Hf медленно реагируют с конц. фтороводородной кислотой (образуются $TiF_3$, $ЭF_4$, $H_2[ЭF_6]$ и со смесью кислот HF и $HNO_3$:

$$3Э + 18HF + 4HNO_3 \longrightarrow 3H_2[ЭF_6] + 4NO + 8H_2O$$

Кроме того, Ti взаимодействует с горячими кислотами HCl [образуется $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$], $H_2SO_4$ [получается $Ti_2(SO_4)_3$] и $HNO_3$:

$$3Ti + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_2TiO_3\downarrow + 4NO$$

При нагревании Ti, Zr, Hf становятся реакционноспособными и интенсивно реагируют с $O_2$ (с образованием $ЭO_2$), $F_2$ ($ЭF_4$), $N_2$ (ЭN), C (ЭC), S ($TiS_2$, $ZrS_2$) и другими веществами. Соединения этих металлов с кислородом, водородом, азотом, углеродом, кремнием, бором и рядом других элементов имеют переменный состав (приводимые формулы этих соединений часто условны). Титан и цирконий взаимодействуют также с расплавленными щелочами:

$$Э + 4NaOH \longrightarrow Na_4ЭO_4 + 2H_2$$

Гафний реагирует с расплавом гидродифторида $KHF_2$:

$$Hf + 4KHF_2 \longrightarrow K_2[HfF_6] + 2KF + 2H_2$$

При сильном нагревании титан взаимодействует с водяным паром ($TiO_2 \cdot xH_2O$). По некоторым свойствам соединения $Ti^{+4}$ похожи на аналогичные соединения $Sn^{+4}$. Так, $TiO_2$ изоморфен $SnO_2$; $TiCl_4$ и $SnCl_4$ – летучие жидкости с близкими температурами кипения и энтальпиями фазовых переходов, легко гидролизуются, образуют сходные комплексные ионы и аддукты, в частности устойчивые соединения с эфирами. Однако соединения $Sn^{+4}$ и $Ti^{+4}$ сильно отличаются по стабильности, для $SnCl_4$(ж) $\Delta G^\circ_f = -458$ кДж/моль, для $TiCl_4$(ж) $\Delta G^\circ_f = -738$ кДж/моль.

Для каждого элемента с ростом степени окисления усиливается кислотная



активность оксидов. Так, TiO – основной оксид (растворяется в разбавленных кислотах), $TiO_2$ – амфотерный оксид, с небольшим преобладанием кислотных свойств.

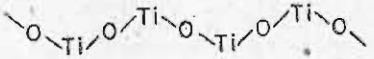
При переходе от Ti к Hf основные свойства оксидов усиливаются.

Повышение степени окисления элемента отвечает уменьшению степени ионности связи в его соединениях. Так, если дигалогениды $ЭГ_2$ (например, $TiCl_2$) сходны с солями, то тригалогениды $ЭГ_3(TiCl_3)$ имеют менее ионный характер, подвергаются частичному гидролизу, а тетрагалогениды $ЭГ_4(TiCl_4)$ близки к ковалентным соединениям, легкоплавки, их расплав не проводит ток и подвергаются значительному гидролизу.

С ростом степени окисления элементов подгруппы IVБ усиливается их тенденция к комплексообразованию. Так, если для $Ti^{+2}$ известно несколько комплексных соединений, то $Ti^{+4}$ образует много таких соединений.

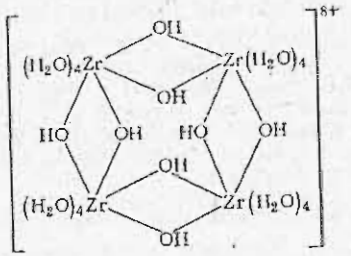
Склонность соединений $Э^{+4}$ к гидролизу велика, но в пределах подгруппы IVБ она снижается (в связи с усилением основных свойств). Так, соединения $Ti^{+4}$ в разбавленных растворах практически полностью гидролизуются (образуется $TiO_2 \cdot xH_2O$), а соединения $Zr^{+4}$ и $Hf^{+4}$ подвергаются лишь частичному гидролизу с образованием оксосолей, содержащих группы $ZrO^{+2}$, $HfO^{+2}$, а также $Zr_2O_3^{+2}$ и $Hf_2O_3^{+2}$ (старые названия этих групп – цирконил, дицирконил и т. п.).

При неполном гидролизе растворимых соединений $Ti^{+4}$ образуются соли, содержащие группу $(TiO)_n^{+2n}$, имеющую цепное строение



Прочность TiO и аналогичных групп обусловлена образованием донорно-акцепторных связей $Э \Leftarrow O$ за счет незаполненной *d*-орбитали атома Э и свободной электронной пары атома кислорода.

Гидролиз производных $Zr^{+4}$ и $Hf^{+4}$ сопровождается также образованием многоядерных комплексов, например установлено, что в кристаллической решетке $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ содержатся катионы $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, имеющие строение




5. Соединения. Металлоподобные гидриды титана, циркония и гафния получают нагреванием порошкообразных металлов в атмосфере водорода. Это нестехиометрические соединения, состав наиболее богатых водородом фаз близок к выражаемому формулой $ЭH_2$.

Монооксид титана TiO (золотистая окраска) образуется при высокотемпературном восстановлении $TiO_2$ (действием Mg, Zn, C, Ti) или нагреванием TiC с ZnO. Монооксид титана окисляется конц. $H_2SO_4$:

$$2TiO + 3H_2SO_4 \longrightarrow Ti_2(SO_4)_3 + H_2 + 2H_2O$$

Нерастворимый в воде черный гидроксид $Ti(OH)_2$ получают по реакции $TiI_2$ со щелочами. Это сильный восстановитель, медленно реагирует с водой:

$$2Ti(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Ti(OH)_3 + H_2$$

Известны дифториды $TiF_2$ и $ZrF_2$. Дифторид титана устойчив, дифторид циркония при нагревании диспропорционирует ($Zr + ZrF_4$). Дихлорид титана $TiCl_2$ получают восстановлением $Ti^{+4}$ (в растворе) действием амальгамы натрия на оксид-хлорид титана $TiOCl_2$. Дихлорид титана легко окисляется, в том числе в воде с образованием трихлорида титана и титановой кислоты:

$$3TiCl_2 + 3H_2O \longrightarrow 2TiCl_3 + H_2TiO_3 + 2H_2$$

Менее стабильный $ZrCl_2$ образуется при нагревании циркония в среде газообразного $ZrCl_4$.

Дибромиды $ЭBr_2$ получают при нагревании $ЭBr_3$, при более высокой температуре $ЭBr_2$ переходят в $Э + ЭBr_4$. Иодид титана $TiI_2$ образуется при диспропорционировании $TiI_3$ и восстановлении $TiI_4$ под действием Al. Дииодид циркония $ZrI_2$ неустойчив, разлагается на Zr и $ZrI_4$. Дииодид гафния $HfI_2$ не получен.

Известен сульфид TiS, образующийся при восстановлении $TiS_2$ и $Ti_2S_3$ под действием $H_2$, а также при восстановлении $TiCl_4$ под действием $H_2S$.

Соединения $Ti^{+3}$ в растворе получают восстановлением соединений $Ti^{+4}$ активными металлами в кислой среде или электрохимическим методом восстановления (на катоде). Так, $TiCl_3$(р) получают по реакции:

$$2TiOCl_2 + Zn + 4HCl \longrightarrow 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 2H_2O$$

Ион $Ti^{+3}$(р) имеет красно-фиолетовую окраску (в водном растворе образуется аквакомплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$). Соединения $Ti^{+3}$ медленно восстанавливают воду, при этом образуются $H_2$ и соединения $Ti^{+4}$.

Оксид $Ti_2O_3$ получают высокотемпературным восстановлением $TiO_2$ (с помощью C) или по реакции:

$$3TiO_2 + TiCl_4 + 2H_2 \xrightarrow{t} 2Ti_2O_3 + 4HCl$$

При нагревании $Ti_2O_3$ на воздухе и кипячении с $HNO_3$ он переходит в $TiO_2$. Оксиды $Zr_2O_3$ и $Hf_2O_3$ неизвестны.

При обработке растворов соединений $Ti^{+3}$ щелочью образуется фиолетовый гидроксид $Ti(OH)_3$. Это вещество легко окисляется:

$$4Ti(OH)_3 + O_2 \longrightarrow 4H_2TiO_3 + 2H_2O$$

Получены галогениды $TiГ_3$, $ZrГ_3$ и $HfBr_3$. Трифторид $TiF_3$ образуется при растворении титана в галогеноводородной кислоте или при высокотемпературном восстановлении $TiF_4$ (под действием Si, Mg), $TiCl_3$ – при восстановлении $TiCl_4$ (под действием $H_2$ при нагревании), $ZrCl_3$ – при восстановлении $ZrCl_4$ (под действием алюминия). При нагревании $TiCl_3$ диспропорционирует на $TiCl_2 + TiCl_4$, легко реагирует с галогенами, образуя тетрагалогениды $TiГ_4$, окисляется во влажном воздухе:

$$2TiCl_3 + 4H_2O \longrightarrow 2TiO_2 + 6HCl + H_2$$

Трибромид титана $TiBr_3$ образуется при растворении титана в концентрированной кислоте HBr или при восстановлении $TiBr_4$ цинком в кислой среде. Трибромид циркония $ZrBr_3$ получают восстановлением $ZrBr_4$ (под действием Al, $H_2$), трибромид гафния $HfBr_3$ – восстановлением $HfBr_4$ (под действием Al, $H_2$). Иодид $TiI_3$ образуется при электрохимическом восстановлении $TiI_4$ в растворе, содержащем HI.

Известен ряд других соединений $Ti^{+3}$, в том числе сульфид $Ti_2S_3$ (образуется при взаимодействии $TiS_2$ с $H_2$ или $TiO_2$ с $H_2S$ при сильном нагревании), сульфат, ряд комплексных соединений, например $K_3[TiCl_6]$, и др.

Соединения $Zr^{+3}$ и $Hf^{+3}$ менее стойки, чем соединения $Ti^{+3}$. Трихлорид $ZrCl_3$ (так же, как и $ZrCl_2$) существует только в сухом состоянии.

Соединения $Э^{+4}$ подгруппы IVБ наиболее устойчивы и имеют наибольшее практическое значение. Возможные формы $Э^{+4}$: гидратированные катионы $Э^{+4}$, группы $ЭO^{+2}$, $Zr_2O_3^{+2}$, анионы $ЭO_3^{2-}$(Ti, Zr), $ЭO_4^{4-}$(Ti, Zr), $ЭF_6^{2-}$ $ЭCl_6$ (Ti, Zr), $ZrBr_6^{2-}$, $[Э(SO_4)_3]^{2-}$ и др.



Диоксиды $ЭO_2$ получают прокаливанием кислот $H_2ЭO_3$ и некоторых солей, содержащих $ЭO^{2+}$.

В пределах подгруппы IVБ наблюдается усиление основных свойств $ЭO_2$ и ослабление их окислительной активности. Так, $TiO_2$ растворяется в конц. $H_2SO_4$ (образуется $TiOSO_4$), в расплавах $M^+OH$ и $M_2^+CO_3$ (образуются мета- и ортотитанаты $M_2^+TiO_3$, $M_4^+TiO_4$), реагируют с оксидами $MO$ ($M^{2+}TiO_3$):

$$TiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + H_2O$$

$$TiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2TiO_3 + H_2O$$

Оксид циркония $ZrO_2$ растворяется в конц. HF (образуется $(ZrF_4)$ и в расплавах $M^+OH$ и $M_2^+CO_3$ (образуются метацирконаты $M_2^+ZrO_3$). Слабокислотный характер $ZrO_2$ проявляется также в способности коллоидного гидроксида $Zr(OH)_4$ адсорбировать щелочи. Все гидратированные оксиды $ЭO_2$ подгруппы IVБ (в отличие от оксидов элементов главной подгруппы) образуют сравнительно устойчивые пероксидные соединения (см. ниже).

Известны две кислоты $Ti^{+4}$ – студнеобразная амфотерная ортотитановая ($\alpha$-титановая) $H_4TiO_4$ и более инертная метатитановая ($\beta$-титановая) $H_2TiO_3$ (приведенные формулы условны, состав кислот соответствует $TiO_2 \cdot xH_2O$). Первая кислота образуется при обработке щелочами и карбонатами $M_2^+CO_3$ соединений $Ti^{+4}$, а также при низкотемпературном гидролизе $TiCl_4$, вторая – при нагревании $\alpha$-титановой кислоты, путем высокотемпературного гидролиза $TiCl_4$, а также при взаимодействии $TiCl_4$ с гидролизующимися веществами в растворе, например:

$$TiCl_4 + 2(NH_4)_2S + 3H_2O \longrightarrow H_2TiO_3 + 4NH_4Cl + 2H_2S$$

$H_4TiO_4$ и $H_2TiO_3$ – очень слабые кислоты. $\alpha$-Титановая кислота растворяется в неорганических кислотах, а $H_2TiO_3$ – только в HF и при нагревании в конц. $H_2SO_4$. При длительном хранении $H_4TiO_4$ переходит в $H_2TiO_3$. При сплавлении со щелочами $H_2TiO_3$ образует в зависимости от количества щелочи орто-, мета- или полититанаты.

Амфотерная $\alpha$-циркониевая кислота (гидроксид циркония) $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ($x > 1$) получается при обработке на холоду растворов солей $Zr^{+4}$ щелочью, $(NH_4)_2S$ и другими веществами; $\beta$-циркониевая кислота $ZrO(OH)_2$ образуется при кипячении $\alpha$-кислоты или при нагревании раствора солей $Zr^{+4}$ со щелочами, а также путем гидролиза $M_2^+ZrO_3$. Сплавлением $ZrO_2$ с избытком $M^+OH$ получают ортоцирконаты $M_4^+ZrO_4$, при недостатке $M^+OH$ образуются метацирконаты $M_2^+ZrO_3$ и различные полицирконаты.

Гидроксид гафния $Hf(OH)_4$ образуется при глубоком высокотемпературном гидролизе солей $Hf^{+4}$, а также при их взаимодействии со щелочами. Это амфотерное соединение. Большинство титанатов, цирконатов и гафнатов нерастворимы в воде, те же, которые хорошо растворимы, подвергаются практически полному гидролизу.

Монопероксокислоты $H_4ЭO_5$ получают при взаимодействии $H_2O_2$ с растворами солей, содержащих $Э^{+4}$:

$$TiOSO_4 + H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow H_4TiO_5 + H_2SO_4$$

На образовании кислоты $H_4TiO_5$, имеющей светло-оранжевую окраску, основано колориметрическое определение титана. Известны и другие пероксосоединения, в частности $K_2[Э(O_2)(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

Тетрагалогениды $ЭГ_4$ образуются при взаимодействии металлов с галогенами. Однако для их получения удобнее пользоваться другими реакциями, в частности высокотемпературными процессами:

$$ЭO_2 + 2C + 2Г_2 \longrightarrow ЭГ_4 + 2CO \quad (Г = Cl, Br)$$

$$ЭC + 2Г_2 \longrightarrow ЭГ_4 + C \quad (Г = Cl, Br, I)$$

Тетрафторид циркония $ZrF_4$ получают путем разложения комплексной соли (ее получение см. выше):

$$(NH_4)_2[ZrF_6] \xrightarrow{t} ZrF_4 + 2NH_3 + 2HF$$

Все $ЭГ_4$ (Г = Cl, Br, I) в растворах сильно гидролизуются:

$$TiCl_4 \xrightarrow{+H_2O} TiOCl_2 \xrightarrow{+2H_2O} H_2TiO_3 \xrightarrow{H_2O} H_4TiO_4$$

В очень концентрированных растворах $ЭГ_4$ образуют комплексы с НГ:

$$TiCl_4 + 2HCl \rightleftharpoons H_2[TiCl_6]$$

Галогениды $ЭГ_4$ элементов подгруппы IVБ – активные кислоты Льюиса, склонны к реакциям присоединения, образуют аддукты с другими веществами, например $TiF_4 \cdot POCl_3$, $TiF_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Известно много галогенсодержащих комплексных соединений $M^{\uparrow}_2[TiГ_6]$ (Г = F, Cl, Br), $M^{2+}[TiF_6]$, $M^{\uparrow}_2[ZrF_6]$, $M^{\uparrow}_3[ZrF_7]$, $M^{\uparrow}_4[ZrF_8]$, $M^{\uparrow}_2[HfF_6]$, $M^{\uparrow}_4[HfF_8]$. Указанные соли получают взаимодействием $ЭГ_4$ с $M^{+}Г$ и $M^{+2}Г_2$. Устойчивость $H_2[ЭГ_6]$ растет при переходе от Ti к Hf и снижается при переходе от F к I.

Известны оксиды-галогениды (соединения титанила, цирконила), например $ZrOГ_2$, и соединения дицирконила и дигафнила $Э_2O_3Г_2$, например $Zr_2O_3Г_2$ (Г = Cl, Br). Их получают различными способами, например:

$$2ZrOCl_2 + H_2O \longrightarrow Zr_2O_3Cl_2 + 2HCl$$

или при концентрировании раствора, полученного по реакции

$$Hf(OH)_4 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow HfOCl_2 \cdot 8H_2O$$

Оксосоли титана и циркония устойчивы в кислой среде, в нейтральной среде из них осаждаются ортокислоты $H_4ЭO_4$, а при кипячении – метакислоты $H_2ЭO_3$, например:

$$TiOSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{t} H_2TiO_3 + H_2SO_4$$

Сульфиды $TiS_2$ и $ZrS_2$ образуются при взаимодействии металлов с серой, при сильном нагревании $ЭO_2$ с $CS_2$ и $ЭCl_4$ с $H_2S$.

Нитриды ЭN можно получить не только прямым синтезом, но и высокотемпературным взаимодействием карбидов ЭС с $N_2$ и $H_2$, оксидов $ЭO_2$ с C и $N_2$. Химически инертный нитрид титана лишь при сильном нагревании реагирует с водяным паром и щелочами:

$$2TiN + 4H_2O \longrightarrow 2TiO_2 + 2NH_3 + H_2$$

$$2TiN + 4KOH + 2H_2O \longrightarrow 2K_2TiO_3 + 2NH_3 + H_2$$

Карбиды ЭС получают высокотемпературным синтезом и взаимодействием $ЭO_2$ с углеродом. При высокой температуре карбиды реакционноспособны, например:

$$2TiC + N_2 + H_2 \longrightarrow 2TiN + C_2H_2$$

Бориды $ЭB_2$ получают прямым синтезом. Известны ZrB и $ZrB_4$. Борид гафния $HfB_2$ получен при взаимодействии $HfCl_4$ с $BCl_3$ (или $BBr_3$) и $H_2$:

$$HfCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \xrightarrow{t} HfB_2 + 10HCl$$

Нитриды, карбиды и бориды Ti, Zr, Hf – твердые, тугоплавкие и химически стойкие соединения.

**6. Применение.** Титан и его сплавы – очень ценный конструкционный материал. Они отличаются высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью при обычной температуре. Титан используют также в качестве легирующей добавки и как вещество, связывающее кислород, азот, водород и другие примеси в металле в малорастворимые соединения (последние удаляются в шлак). Сплав ферротитан добавляют в специальные марки сталей для повышения их коррозионной стойкости и механической прочности при высоких температурах; ферротитан получают алюмотермическим восстановлением концентрата $FeTiO_3$, предварительно обожженного (для удаления серы). Уникальную коррозионную стабильность титана можно показать на следующем примере: пластинка из него, находящаяся в течение 10 лет в морской воде, совершенно не подвергалась разрушению; в этом отношении титан по стойкости не уступает платине. Сплавы титана используют как материал при изготовлении сверхзвуковых самолетов (сплавы алюминия при больших скоростях нагреваются в результате трения о воздух и утрачивают механическую прочность).

Благодаря высокой прочности титана и его исключительной инертности по отношению к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, он используется как материал для протезирования (протезы костей, арматура искусственных сердечных клапанов и др.).

Очень твердые материалы на основе TiC и карбонитрида титана (нестехиометрическое соединение титана с углеродом и азотом), часто в сочетании с WC, идут на изготовление сверл, резцов и т. д.). Карбид титана применяют для удаления кислорода из стали; нитрид титана – для шлифовки драгоценных камней. Из $TiB_2$ и его сплавов изготавливают детали турбин, турбогенераторов и ракет.

Оксид $TiO_2$ – катализатор во многих органических синтезах. Белила на основе $TiO_2$ характеризуются высокой прочностью, кислотостойкостью и свето-стойкостью; они обладают удвоенной кроющей способностью по сравнению с цинковыми белилами и в отличие от свинцовых белил не ядовиты и не темнеют под действием сероводорода. Лакокрасочная промышленность потребляет ≈60% производимой $TiO_2$. Широко применяется $TiO_2$ как пигмент для пластмасс, эмалей, как добавка к керамике, фарфору и ситаллам. Кристаллический рутил ($TiO_2$) используют для изготовления ювелирных изделий. Из титаната $BaTiO_3$ изготавливают электрические конденсаторы большой емкости (он обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью). Соли титана служат в качестве протравы тканей и кожи, их применение как дубящих веществ основано на способности к комплексообразованию с многоосновными органическими кислотами.

Хлорид титана в смеси с триэтилалюминием является катализатором полимеризации этилена (катализатор Циглера и Натта).

Цирконий – конструкционный материал для ядерных реакторов. Это обусловлено его высокой прочностью, коррозионной стойкостью и очень малым сечением захвата нейтронов. Гафний, обычно сопутствующий цирконию, наоборот, весьма активно поглощает нейтроны, поэтому необходима глубокая очистка циркония от гафния, что представляет трудную задачу.

Карбид циркония используют для резки стекол и шлифовки. Оксид $ZrO_2$ (т. пл. 2850° С) – высокоогнеупорный материал, обладающий небольшим коэффициентом расширения и низкой электропроводностью; он чрезвычайно устойчив (как термически, так и химически). Разработана технология получения крупных, совершенно прозрачных кристаллов $ZrO_2$ с примесью $HfO_2$ – фианитов (названы так в честь Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР – ФИАН). Фианиты имеют очень высокий показатель преломления, они твердые, прочные и исключительно химически стойкие. Их применяют в технике и для изготовления украшений.

Гафний используется для изготовления регулировочных стержней и защитных устройств атомных реакторов. Сплав, состоящий из 80% TaC и 20% HfC, – наиболее тугоплавкий из твердых веществ (т. пл. 4215 °С), изделия из этого материала обладают максимальной термостойкостью.

*Дополнение*

$w = 0$

Для Ti, Zr, Hf известны $\alpha$-форма (реш. Mg) и $\beta$-форма (реш. $\alpha$-Fe), температура перехода $\alpha \longrightarrow \beta$ равна 882° С (для Ti), 862° С для Zr и 1950° С для Hf.

Халькогениды $TiЭ(к)$ (Э = S–Te); $Ti_2Э_3(к)$, $TiЭ_2(к)$ обладают металлической проводимостью; $Zr_2Э_3(к)$ – полупроводник, $Hf_2Э_3$, $HfS_2$ – диэлектрики.

Нитриды TiN(к), ZrN(к), HfN(к) – реш. NaCl, бронзового цвета, т. пл. соответственно ≈3000, ≈2990, ≈3600° С, очень твердые, обладают металлической проводимостью; $Zr_4N(к)$, $Zr_3N_4(к)$.

Карбиды. TiC, ZrC, HfC – реш. NaCl, т. пл. соответственно 2781, ≈3800, 3190° С, очень твердые, обладают металлической проводимостью.

$w = +1$

Галогениды. ZrCl(к), HfCl(к) – черные, слоистая графитоподобная реш., слои имеют строение ...MMClClM...

$w = +2$

Оксид $TiO_{1\pm x}$ – реш. NaCl, т. пл. 1750° С.

Галогениды. $TiГ_2$ (Г = Cl–I) (к) – черные, реш. $CdI_2$; $ZrF_2(к)$; $ZrCl_2(к)$ – черный; $ZrI_2(к)$ – черный.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_2$ – темно-зеленый, т. пл. 173° С, при действии $N_2$ образуется $[Ti(N_2)(C_5H_5)_2]_2$; $Ti(C_5H_5)_2(CO)_2$ – красный, т. пл. 90° С (с разл.).

$w = +3$

Оксид $Ti_2O_3$ – фиолетовый, реш. корунда, т. пл. ≈1900° С.

Галогениды. $TiF_3(к)$ – фиолетовый, при 950° С разл. на Ti и $TiF_4$; $TiCl_3(к)$ – фиолетовый, возг. при 400° С; $TiCl_3 \cdot 6H_2O(к)$; $TiBr_3(к)$ – черный; $TiBr_3 \cdot 6H_2O$ – т. пл. 115° С; $TiI_3(к)$ – черный; $ZrCl_3(к)$ – темно-зеленый; $ZrBr_3(к)$ – черный; $ZrI_3(к)$ – темно-фиолетовый; $HfI_3(к)$ – черный.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_3(к)$ – зеленый, возг.; $Ti(C_5H_5)_2Cl$ – коричневый, т. пл. 283° С.

Цианотитанат калия $K_3[Ti(CN)_6]$ (к).

Соли титана (III). $Ti_2(SO_4)_3(к)$ – зеленый; квасцы $MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M = Rb, Cs) – красные.

$w = +4$

Оксиды. $TiO_2$ (рутил) – т. пл. 1870° С; т. кип. ≈3000° С; $ZrO_2$ (бадделеит) – т. пл. 2700° С; $HfO_2$ – т. пл. 2900° С. Перовскит $CaTiO_3$ (рис. 3.78).

Галогениды. $TiF_4(к)$ – т. кип. 283° С; $TiF_4 \cdot 2H_2O$; $TiCl_4$ – бесцветный, т. пл. –23° С, т. кип. 136° С; $TiBr_4$ – желтый, т. пл. 40° С, т. кип. 231° С; $TiI_4$ – т. пл. 150° С, т. кип. 377° С.

$ZrF_4$, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, $ZrI_4$ – т. возг. соответственно 903, 331, 357, 431 °С, т. пл. (под давлением) 912, 437, 450, 499 °С.

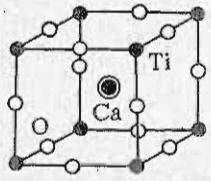



Рис. 3.78. Элементарная ячейка кристаллической решетки перовскита



$HfF_4$ – т. пл. 1025 °С; $HfCl_4$ – т. пл. 432 °С, т. возг. 317 °С; $HfBr_4$ – т. пл. 420 °С, т. возг. 322 °С; $HfI_4$ – т. возг. 392 °С.

Соли титана(IV) $Ti(ClO_4)_4$ – т. пл. 85 °С, разл. при 110 °С; $Ti(SO_4)_2(к)$; $Ti(NO_3)_4$ – т. пл. 58 °С.

Оксосоли титана. $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $TiOSO_4 \cdot H_2O$, $TiO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, $TiOF_2$ – желтый, разл. при 146 °С на $TiO_2$ и $TiF_4$; $TiOCl_2$ – желтый, разл. при 180 °С; $TiOI_2$ – коричневый, разл. при 105 °С; $TiO(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ – красный.

Оксосоли циркония и гафния. $ZrO(C_2O_4) \cdot nH_2O$; $HfO(C_2O_4) \cdot nH_2O$ – мало раств. в $H_2O$; $ZrO(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$; $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; $Hf_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$; $Hf_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$. Реш. оксосолей титана, циркония и гафния состоит из полимерных цепей –Э–O–Э–O–, связанных анионами; вокруг атомов Э находятся атомы O из данной и соседних цепей, образуя октаэдр $[TiO_6]$, восьмивершинники (антипризмы или додекаэдры) $[ZrO_8]$ и $[HfO_8]$ (атомы O принадлежат также анионам или молекулам $H_2O$). Индивидуальные ионы $(ЭO)^{2+}$ (Э = Ti, Zr, Hf) не существуют ни в кристаллических решетках, ни в растворах.

Соли $Zr^{+4}$ и $Hf^{+4}$. $Zr(IO_3)_4(к)$, $Hf(IO_3)_4(к)$ мало раств. в $H_2O$.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_2Г_2$ (Г = Cl, Br) (к) – красные; $Ti(C_5H_5)_4$. Аналогичные соединения образуют Zr и Hf.

## 8.3. ПОДГРУППА VБ (ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ, НИЛЬСБОРИЙ)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для элементов подгруппы VБ характерна степень окисления +5. Практическое применение находят в основном соединения ванадия: оксид $V_2O_5$, ванадаты $NaVO_3$, $NH_4VO_3$.

Нильсборий Ns – радиоактивный элемент, искусственно полученный с помощью ядерных реакций. Известно несколько изотопов этого элемента, из них наиболее долгоживущий $^{262}Ns$ с периодом полураспада 34 с.

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет V 0,015%, Nb $2 \cdot 10^{-3}$%, Ta $2 \cdot 10^{-4}$%. Ванадий, ниобий, тантал – рассеянные элементы, являющиеся в основном примесями к различным рудам, содержащим Fe, Ti, Pb и другие элементы. К важнейшим минералам, содержащим V, Nb, Ta, относятся патронит $VS_{2-2,5}$, ванадинит $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ (свинцово-ванадиевый аналог апатита, изоморфен апатиту), колумбит $Fe(NbO_3)_2$, танталит $Fe(TaO_3)_2$, часто встречаются изоморфные смеси колумбита и танталита, содержащие наряду с $Fe^{+2}$ также $Mn^{+2}$. Соединения ванадия сопутствуют железным рудам, фосфоритам и апатитам. Близкие по свойствам соединения ниобия и тантала обычно встречаются вместе. В очень небольших количествах ванадий входит в состав животных и растительных организмов; это микроэлемент, необходимый для их жизнедеятельности.

**3. Получение.** Примерно половину всего производимого ванадия получают при переработке железных ванадийсодержащих руд. Руду обогащают гравитационным или магнитным методом, затем в доменном процессе большую часть ванадия переводят в чугун. При производстве стали из ванадистого чугуна получают шлаки, содержащие $FeVO_4$. Шлак прокаливают с NaCl в присутствии кислорода воздуха:

$$4FeVO_4 + 4NaCl + O_2 \longrightarrow 4NaVO_3 + 2Fe_2O_3 + 2Cl_2$$

Обработкой образовавшегося метаванадата натрия разбавленной серной кислотой получают $V_2O_5$.

Иначе извлекают соединения ванадия из других руд, но в большинстве технологий продуктом их переработки является $V_2O_5$. Применяют и гидрометаллургические методы извлечения соединений ванадия из водных растворов, получающихся при измельчении руд.

Для выделения металлического ванадия восстанавливают $V_2O_5$ алюминием

или $VCl_3$ (получение см. ниже) жидким магнием. Наиболее чистый металл получают иодидным методом, по которому происходит термическое разложение $VI_2$.

Из-за трудности выделения чистого ванадия широкое применение нашел феррованадий $V \cdot nFe$, получаемый восстановлением ферросилицием метаванадата кальция (или смеси оксидов ванадия и железа в присутствии CaO); схема этого процесса такова:

$$Ca(VO_3)_2 + nFe \cdot mSi \longrightarrow V \cdot nFe + CaO \cdot mSiO_2$$

При производстве ниобия и тантала прежде всего руды обогащают (гравитационным, магнитным, флотационным и химическими методами). Полученные концентраты перерабатывают, отделяют соединения W, Sn, Fe, Mn, Pb и другие примеси (обычно их переводят в галогениды), затем разделяют соединения Nb и Ta. Для этого используют различные методы: дробную кристаллизацию комплексных фторидов, ректификацию галогенидов, селективную экстракцию комплексных фторидов органическими растворителями и др.

Металлический ниобий получают также нагреванием при 1700 °С смеси NbC с $Nb_2O_5$ при пониженном давлении (100–1000 Па) для удаления образующегося оксида углерода. Проводят и металлотермическое восстановление комплексного фторида $K_2[NbF_7]$ (восстановители Na, K) или оксида $Nb_2O_5$ (восстановитель Al), электролиз расплавов $K_2[NbF_7]$ с добавкой KCl и NaCl. По всем методам, кроме алюмотермического, образуется порошкообразный ниобий, который прессуют и затем плавят в вакуумно-дуговых печах. Так получают монолитный металл. При алюмотермическом восстановлении образуется сплав Nb–Al, из которого алюминий удаляют с помощью вакуумной переплавки. Для получения особо чистого ниобия проводят бестигельную зонную плавку мощным пучком электронов.

Аналогичными методами производят металлический тантал. При электролизе расплава $K_2[TaF_7]$ в него добавляют $Ta_2O_5$.

4. Свойства. V, Nb, Ta – серебристо-белые металлы, при окислении поверхности приобретают темную окраску. Обладают высокой механической прочностью, при загрязнении (O, N, C, B, H и другими примесями) становятся хрупкими вследствие образования соединений переменного состава. Некоторые свойства этих металлов указаны в табл. 3.8.

Строение внешних электронных оболочек атомов: V $3d^34s^2$, Nb $4d^45s^1$, Ta $4f^{14}5d^36s^2$ (у атома Nb происходит «провал» электрона). Эти элементы могут проявлять степени окисления от 0 до +5. Рост $w$ отвечает усилению кислотных свойств и развитию тенденции к образованию комплексных соединений. Так, VO – основной оксид, растворяющийся в разбавленных кислотах, ему соответствует основание $V(OH)_2$; $V_2O_3$ – амфотерный оксид, мало растворимый в кислотах; у $VO_2$ основные свойства еще преобладают над кислотными и соответствующий гидроксид $V(OH)_4$ представляет собой очень слабое основание; у $V_2O_5$ преобладают уже кислотные свойства, это ангидрид слабой кислоты $HVO_3$.

Сравнение (в пределах периода) однотипных соединений элементов данной и предыдущей подгрупп показывает, что соединения элементов VБ подгруппы являются более кислотными. Так, $V_2O_5$ реагирует с основаниями легче, чем $TiO_2$.

*Таблица 3.8. Некоторые свойства ванадия, ниобия, тантала*

| Металл | Т.пл., °С | Т.кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| V | 1920 | ≈3400 | 6,11 | −1,125 $(V^{2+}/V)$ |
| Nb | 2500 | 4927 | 8,57 | – |
| Ta | 2014 | ≈5500 | 16,65 | – |



При комнатной температуре на металлы подгруппы VБ не действуют химические реагенты, вода и воздух; при нагревании они взаимодействуют с кислородом (с образованием $Э_2O_5$), с галогенами ($VF_5$, $VCl_4$, $VBr_3$, $VI_3$), с серой, азотом, углеродом и другими веществами. В порошкообразном состоянии V, Nb и Ta реагируют при высокой температуре с водяным паром с выделением $H_2$.

Ванадий более реакционноспособен, чем ниобий и тантал. Так, при комнатной температуре ванадий растворяется в HF (с образованием $VF_3$), в конц. $HNO_3$ ($VO_2NO_3$), в царской водке ($VO_2Cl$), при нагревании – в конц. $H_2SO_4$ ($VOSO_4$), расплавленных щелочах, карбонатах и нитратах щелочных металлов (образуются ванадаты). Ниобий и тантал реагируют с HF очень медленно, они растворяются в смеси HF с $HNO_3$:

$$3Э + 5HNO_3 + 21HF \longrightarrow 3H_2[ЭF_7] + 5NO + 10H_2O$$

а также (в присутствии воздуха) в расплавленных щелочах:

$$4Э + 5O_2 + 12KOH \longrightarrow 4K_3ЭO_4 + 6H_2O$$

В пределах подгруппы VБ наблюдается ослабление кислотной активности высших оксидов $Э_2O_5$. Соединения $Э^{+5}$ наиболее кислотные и в этой степени окисления проявляют склонность к образованию изополисоединений. Известен ряд комплексов $Э^{+5}$. К ним относятся, в частности, фторидные комплексы.

Стабильность $w = +5$ для элементов подгруппы VБ возрастает при переходе от V к Ta. Например, реакция восстановления $Э^{+5}$ цинком в кислой среде ($H_2SO_4$) легко протекает для соединений ванадия, причем $V^{+5}$ восстанавливается до $V^{+2}$.

$$\underset{\text{желтый}}{(V^{+5}O_2)_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{синий}}{V^{+4}OSO_4} \longrightarrow \underset{\text{зеленый}}{V_2^{+3}(SO_4)_3} \longrightarrow \underset{\text{фиолетовый}}{V^{+2}SO_4}$$

В тех же условиях $Nb^{+5}$ восстанавливается до $Nb^{+3}$, а с $Ta^{+5}$ данная реакция вообще не идет.

Наиболее устойчивы соединения $Э^{+5}$, и они наиболее многочисленны. Вещества, содержащие $Э^{+2}$, $Э^{+3}$ и $Э^{+4}$, часто получают восстановлением соответствующих соединений $Э^{+5}$. Соединения низших степеней окисления элементов подгруппы VБ легко окисляются, причем тенденция к окислению в ряду V–Nb–Ta усиливается. Так, если $VBr_3$ устойчив в водном растворе, то $NbBr_3$ восстанавливает воду:

$$2NbBr_3 + (x+5)H_2O \longrightarrow Nb_2O_5 \cdot xH_2O + 6HBr + 2H_2$$

Снижением склонности к проявлению низших степеней окисления объясняется и уменьшение числа соответствующих соединений в ряду V–Nb–Ta.

Известно много соединений элементов подгруппы VБ переменного состава (соединения внедрения – гидриды, нитриды, карбиды, силициды, бориды). Многие галогениды ниобия и тантала с $w = 2, 3, 4$ кластерного типа. Например, $Nb_6I_{11}$ содержит кластерный ион $Nb_6I_8^{4+}$.

Все три рассматриваемых металла образуют пероксидные соединения, их устойчивость в пределах подгруппы растет.

Сходное электронное строение, близость атомных и ионных радиусов, обусловленная лантаноидным сжатием, приводит к большому химическому сходству ниобия и тантала (рис. 3.79), в частности к существованию многочисленных изоморфных соединений.

5. Соединения. С водородом V, Nb, Ta не дают стехиометрических соединений, но легко образуют твердые растворы. Так, 1 об. ч. Nb при комнатной температуре поглощает более 800 об. ч. $H_2$. Получены также нестехиометрические металлоподобные фазы, состав которых близок к ЭН и $ЭH_2$.

Веществ, содержащих $Э^{+2}$, известно сравнительно мало, наиболее устойчивы из них соединения $V^{+2}$, которые по свойствам аналогичны соединениям $Ti^{+2}$ и $Cr^{+2}$; они очень легко окисляются.

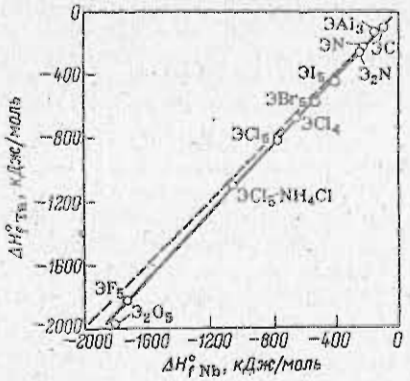



Рис. 3.79. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования некоторых кристаллических соединений ниобия и тантала.

Пунктирная прямая отвечает равным значениям $\Delta H^\circ$ образования аналогичных соединений обоих элементов

Монооксид ванадия VO получают восстановлением $V_2O_5$ водородом при 1700 °C, а оксиды NbO и TaO – восстановлением соответствующего оксида $Э_2O_5$ углеродом при 1100 °C и при пониженном давлении. Соединение VO имеет переменный состав ($VO_{0,85-1,25}$). Растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей, содержащих октаэдрические комплексные катионы $[V(H_2O)_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией $d^3$. При обработке этих солей щелочью выпадает осадок гидроксида $V(OH)_2$, легко окисляющегося на воздухе.

Галогениды $VГ_2$ (Г = Cl, Br, I) получают нагреванием $VГ_3$, при этом происходят реакции диспропорционирования:

$$2VГ_3(к) \longrightarrow VГ_2(к) + VГ_4(г)$$
$$2VГ_3(к) \longrightarrow 2VГ_2(к) + Г_2(г)$$

Наиболее изучен дихлорид ванадия $VCl_2$. Это сильный восстановитель:

$$3VCl_2 + 2CO_2 \xrightarrow{t} 2VOCl + VCl_4 + 2CO$$

В растворе $VCl_2$ медленно окисляется водой с образованием оксида-хлорида ванадия(III):

$$2VCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2VOCl + 2HCl + H_2$$

Соединений $Э^{+3}$ известно больше, особенно для ванадия. Последние встречаются как в виде катионных соединений $V^{+3}$, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_4Cl_2]^+$, $VO^+$ и др., так и в виде анионных соединений $[VF_6]^{3-}$, $[V(SO_4)_2]^-$, $[V(CN)_6]^{3-}$. Соединения $V^{+3}$ легко окисляются.

Соединения $Nb^{+3}$ и $Ta^{+3}$ представлены в основном галогенидами, многие из которых являются кластерами. Получен сульфид переменного состава $VS_{1,17-1,53}$.

Оксид ванадия(III) $V_2O_3$ получают высокотемпературным восстановлением $V_2O_5$ водородом. Это соединение имеет переменный состав ($VO_{1,60\div1,80}$). В воде $V_2O_3$ практически нерастворим, растворяется в кислотах с образованием солей, содержащих гидратированный ион $V^{3+}$:

$$V_2O_3 + 6H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 2[V(H_2O)_6]^{3+}$$

Гидроксид $V(OH)_3$ получают взаимодействием солей $V^{+3}$ со щелочами, хлорид $VCl_3$ – нагреванием $VCl_4$ в токе $N_2$, бромид и иодид $VBr_3$ и $VI_3$ – взаимодействием элементных веществ, фторид $VF_3$ – взаимодействием $V(OH)_3$ и HF. Хлориды щелочных металлов образуют с $VCl_3$ комплексные соли $M[VCl_4]$, $M_3[VCl_6]$, $M_3[V_2Cl_9]$; известны также аквакомплексы – кристаллогидраты $[V(H_2O)_6]Г_3$.

Существуют оксиды-галогениды VOГ; так, VOCl получают по реакции:

$$V_2O_3 + VCl_3 \xrightarrow{t} 3VOCl$$

Сульфат $V_2(SO_4)_3$ в безводном состоянии практически нерастворим в воде, однако хорошо растворяется его кристаллогидрат $V_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; он образует с сульфатами щелочных металлов и аммония квасцы.



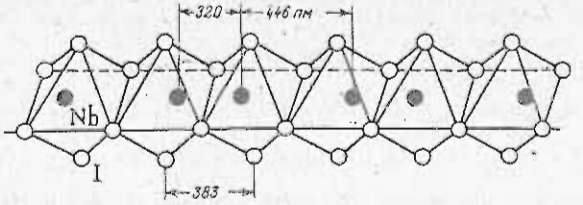



Рис. 3.80. Структура кристаллического $NbI_4$

Получено много соединений $V^{+4}$ и меньше соединений $Nb^{+4}$ и $Ta^{+4}$. Для $V^{+4}$ известно больше анионных соединений (содержащих $VO_3^{2-}$, $V_4O_9^{2-}$, $[VOF_4]^{2-}$ и др.), чем катионных ($VO^{+2}$, реже $V^{+4}$). Соединения $V^{+4}$ характеризуются большой склонностью к комплексообразованию. Обращает на себя внимание обилие соединений, содержащих группу ванадила(IV) $VO^{+2}$, она входит в виде катиона в состав многих солей, а также содержится в ряде анионных комплексов. В водных растворах группа $VO^{+2}$ гидратирована, входит в состав аквакомплекса $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, окрашенного в синий цвет.

Соединения $V^{+4}$ получают при растворении $VO_2$ или $V(OH)_4$ в кислотах, восстановлением соединений $V^{+5}$ химическими и электрохимическими методами, а также окислением кислородом воздуха соединений ванадия низших степеней окисления в кислых растворах.

Диоксиды $ЭO_2$ образуются при восстановлении $Э_2O_5$ сплавлением со щавелевой кислотой ($VO_2$), водородом ($NbO_2$), углеродом ($TaO_2$). Они нерастворимы в воде; $VO_2(VO_{1,8\div2,17})$ быстро растворяется в кислотах и растворах щелочей с образованием соответственно солей ванадила(IV) и ванадатов(IV):

$$VO_2 + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow [VO(H_2O)_5]Cl_2$$
$$4VO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2V_4O_9 + H_2O$$

Оксиды $NbO_2$ и $TaO_2$ нерастворимы в кислотах и растворах щелочей [при нагревании $TaO_2$ с растворами щелочей в присутствии кислорода образуются танталаты(V)]. Диоксиду ванадия $VO_2$ отвечает гидрат $VO_2 \cdot H_2O$ или гидроксид ванадила(IV) $VO(OH)_2$, образующийся при действии щелочей на растворы солей ванадила(IV).

Соли тетраванадиевой(IV) кислоты $H_2V_4O_9$ – тетраванадаты(IV) – образуются при растворении $VO_2$ или $VO(OH)_2$ в растворах щелочей. Сплавлением $VO_2$ со щелочами получают ванадаты(IV) состава $M_2^IVO_3$, $M_2^IV_2O_5$ и др.

Известны два галогенида $V^{+4}$ – $VF_4$ и $VCl_4$. Тетрафторид ванадия получают из $VCl_4$ действием фтороводородной кислоты. Тетрахлорид ванадия $VCl_4$ (легколетучая жидкость, напоминающая $TiCl_4$) получают прямым синтезом, хлорированием нитрида или карбида ванадия и феррованадия, а также действием $CCl_4$ на раскаленный оксид $V_2O_5$. Оба галогенида гидролизуются с образованием $VOГ_2$.

Тетрахлорид ниобия $NbCl_4$ получают как прямым синтезом, так и восстановлением $NbCl_5$ с помощью Nb или Al. При нагревании он диспропорционирует на $NbCl_3$ и $NbCl_5$. Строение кристаллического тетраиодида $NbI_4$ изображено на рис. 3.80.

Тетрахлорид тантала $TaCl_4$ получают восстановлением $TaCl_5$ алюминием. Это энергичный восстановитель (в отличие от $VCl_4$), взаимодействие его с водой и щелочью является окислительно-восстановительным процессом:

$$4TaCl_4 + 10H_2O \longrightarrow 2TaCl_3 + Ta_2O_5 \cdot 5H_2O + 10HCl$$
$$2TaCl_4 + 14NaOH \longrightarrow 2Na_3TaO_4 + 8NaCl + 6H_2O + H_2$$

Известны все галогениды ванадила(IV) $VOГ_2$. Хлорид ванадила(IV) образуется при гидролизе тетрахлорида ванадия, а также при взаимодействии $V_2O_5$ с хлороводородной кислотой:

$$V_2O_5 + 6HCl \longrightarrow 2VOCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

Наиболее применим сульфат ванадила $VOSO_4 \cdot 2H_2O$. Он гидролизуется в растворе

$$VOSO_4 + H_2O \rightleftarrows VO_2 + H_2SO_4$$

и разлагается при нагревании. Известны безводный сульфат ванадила $VOSO_4$ и гидраты $VOSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2$; 3; 3,5; 5; 6,5).

Сульфид ванадия(IV) $VS_2$ получают при действии кислот на растворы тиованадатов(IV), образующиеся при взаимодействии $(NH_4)_2S$ с ванадатами(IV). Сульфиды $NbS_2$ и $TaS_2$ получают прямым синтезом.

Наиболее разнообразны и устойчивы соединения $Э^{+5}$. Они могут содержать следующие анионы и катионы:

$(V_3O_9)^{3-}$, $ЭO^{3+}$, $VO_2^+$, $HVO_4^{2-}$, $(Э_2O_7)^{4-}$, $ЭO_3^-$ (для V, Ta)

$(Э_nVO_{3n})^{n-}$, $(Э_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$, $[Э(O_2)_4]^{3-}$ (для Nb, Ta)

$[Nb(O_2)O_3]^{3-}$; $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ ($n = 0$, 1, 2, 3)

$[ЭF_6]^-$, $[NbCl_6]^-$, $[ЭF_7]^{2-}$ (для Nb, Ta)

$[TaF_8]^{3-}$, $[ЭOF_4]^-$ (для V, Ta)

$[NbOГ_4]^-$, $[NbOГ_5]^{2-}$, Г = Cl, Br

$[ЭOF_5]^{2-}$, $[ЭOF_6]^{3-}$ (для Nb, Ta)

Из этого перечня, к которому можно прибавить еще ряд анионов, отвечающих изополиванадатам, гетерополиванадатам, пероксосоединениям, сульфидным и оксосульфидным соединениям ванадия, следует ряд общих выводов: а) соединения $Э^{+5}$, особенно $V^{+5}$, многочисленны, б) большинство соединений $Э^{+5}$ относится к анионному типу (это отвечает кислотным свойствам); в) соединения $Э^{+5}$ склонны к комплексообразованию (в пределах подгруппы VБ наблюдается рост координационного числа атомов элементов – если для V наиболее типичны к. ч. 4 и 6, то для Nb и Ta – к. ч. 6 и 7); г) проявляется тенденция оксоанионов к образованию изополисоединений.

Оксиды $Э_2O_5$ образуются при нагревании рассматриваемых металлов в среде $O_2$, прокаливании на воздухе различных соединений, например нитридов и карбидов, термическом разложении метаванадата аммония $NH_4VO_3$. Последний метод применяется в промышленности для получения $V_2O_5$, из которого готовят большинство других соединений ванадия.

Оксид $V_2O_5$ быстро растворяется в растворах щелочей с образованием различных ванадатов:

$$V_2O_5 + 6KOH \longrightarrow 3H_2O + 2K_3VO_4 \text{ (ортованадат)}$$

$$V_2O_5 + 4KOH \longrightarrow 2H_2O + K_4V_2O_7 \text{ (пированадат, диванадат)}$$

$$3V_2O_5 + 6KOH \longrightarrow 3H_2O + 2K_3V_3O_9 \text{ (триметаванадат)}$$

Оксид $V_2O_5$ растворяется также в концентрированных кислотах с образованием соединений диоксованадия(V), содержащих катион диоксованадия(V) $VO_2^+$. Оксиды $Nb_2O_5$ и $Ta_2O_5$ в воде и кислотах практически не растворяются, со щелочами взаимодействуют при сплавлении (образуются различные ниобаты и танталаты).

Метасоли существуют в полимерной форме, формулы метаванадатов часто записывают упрощенно $M^+VO_3$, не указывая степень полимеризации.

Состав водных растворов ванадатов зависит как от их концентрации, так и от pH раствора (рис. 3.81). На диаграмме области существования частиц



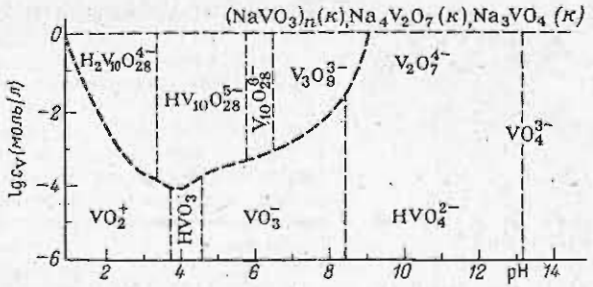



Рис. 3.81. Диаграмма состав раствора – pH для водных растворов ванадатов

различных форм ванадийсодержащих частиц отделены условно (они перекрывают друг друга). С увеличением содержания ванадия в растворе растет тенденция к образованию поливанадиевых комплексов. Независимо от концентрации ванадия в сильнощелочных растворах существуют только ортованадат-ионы, в сильнокислых – лишь ионы $VO_2^+$. При сравнительно больших концентрациях $V^{+5}$, например при $c = 0{,}1$ моль/л, рост pH обусловливает образование различных поливанадат-ионов, при меньших концентрациях, например при $c = 10^{-3}$ моль/л, область pH их образования сокращается, а при очень малом содержании ванадия ($c < 10^{-4}$ моль/л) эти ионы вообще не образуются. Таким образом, рост pH приводит к последовательному переходу

$$VO_2^+ \longrightarrow HVO_3 \longrightarrow VO_3^- \longrightarrow HVO_4^{2-} \longrightarrow VO_4^{3-}$$

Из диаграммы, представленной на рис. 3.81, можно сделать и другие выводы. Так, равновесие

$$H^+ + VO_3^- \rightleftarrows HVO_3 \rightleftarrows VO_2^+ + OH^-$$

в очень кислой среде сдвигается вправо. При pH = const изменение концентрации ванадия также вызывает изменение состава частиц в растворе. Например, при $pH \approx 6$ в концентрированных растворах образуются декаванадат-ионы, а в разбавленных растворах – ионы $VO_3^-$.

Из водных растворов ванадатов в зависимости от pH и концентрации можно выделить орто-, пиро (ди)-, тримета- и декаванадаты (многие из них образуют кристаллогидраты). На рис. 3.82 показана структура декаванадат-иона. Большинство ванадатов окрашены; многие из них мало растворимы в воде. Ванадаты можно получить также сплавлением стехиометрической смеси $V_2O_5$ с оксидами или карбонатами щелочных металлов.

Пированадаты получают кристаллизацией из подкисленных водных растворов ортованадатов (см. рис. 3.81):

$$2K_3VO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_4V_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Тетраметаванадат аммония малорастворим; его получают действием солей аммония или $NH_3$ на растворы, содержащие $V^{+5}$:

$$4K_3VO_4 + 4NH_4Cl + 4H_2O \longrightarrow (NH_4)_4V_4O_{12}\downarrow + 4KCl + 8KOH$$

Декаванадаты, содержащие ионы $V_{10}O_{28}^{6-}$, выделяются из водных растворов ванадатов при сравнительно больших значениях pH и высокой концентрации ванадия в растворе.

Гидратированные оксиды $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ – соответственно ниобиевая и танталовая кислоты – образуются при действии на раствор ниобата (танталата) щелочного металла разбавленной кислоты. Они мало растворимы в воде, хорошо растворяются в HF, растворах щелочей и конц. $H_2SO_4$.

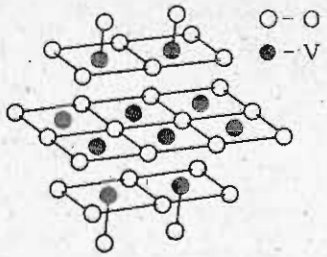



Рис. 3.82. Структура иона $(V_{10}O_{28})^{6-}$

Известны различные формы ниобатов и танталатов: мета- ($M^{+}ЭO_3$), орто- ($M^{+}_3ЭO_4$), ди- ($M^{+}_4Э_2O_7$), пента- ($M^{+}Э_5O_{16}$) и гекса- ($M^{+}_8Э_6O_{19}$) (см. рис. 3.81), и их кристаллогидраты. Первые три вида солей образуются при сплавлении $Э_2O_5$ со щелочами, оксидами или карбонатами щелочных металлов, например:

$$Э_2O_5 + 3K_2CO_3 \longrightarrow 2K_3ЭO_4 + 3CO_2$$

Пента- и гексаниобаты получают в результате полимеризации орто- и диниобатов в кислой среде. Гексатанталат калия образуется при растворении сплавов, получающихся в результате взаимодействия $Ta_2O_5$ с KOH или $K_2CO_3$:

$$6K_3TaO_4 + 5H_2O \longrightarrow K_8Ta_6O_{19} + 10KOH$$

При действии пероксида водорода на растворы ванадатов, ниобатов и танталатов образуются соответствующие пероксосоединения. В частности, выделены малорастворимые окрашенные пероксованадаты $KH_2[VO_2(O_2)_2]\cdot H_2O$, $(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2]\cdot nH_2O$ (в нейтральной среде) и $M^{+}_3[V(O_2)_4]$ (в сильнощелочной среде). В щелочной среде получены также пероксониобаты и пероксотанталаты состава $M_3[Э(O_2)_4]\cdot nH_2O$. При действии разбавленной $H_2SO_4$ на концентрированные растворы пероксониобатов и пероксотанталатов образуются осадки монопероксониобиевой и монопероксотанталовой кислот $H[Э(O_2)O_2]$.

Из галогенидов $ЭГ_5$ получены все высшие галогениды ниобия и тантала, а для ванадия только $VF_5$. Это одно из проявлений увеличения устойчивости соединений с $w = +5$ для подгруппы VБ. Галогениды $VF_5$ и $ЭГ_5$ получают прямым синтезом, исключение составляет $TaI_5$, который образуется в результате многократной перегонки $TaBr_5$ с безводным иодоводородом. Возможны и другие способы, например:

$$2VF_4 \xrightarrow{t} VF_5\uparrow + VF_3$$

$$NbCl_5 + 5HF \longrightarrow NbF_5 + 5HCl$$

$$Ta_2O_5 + 5PCl_5 \longrightarrow 2TaCl_5 + 5POCl_3$$

$$Ta_2O_5 + 5Cl_2 + 5C \xrightarrow{t} 2TaCl_5 + 5CO$$

Пентагалогениды элементов подгруппы ванадия – легкоплавкие, легколетучие соединения. Химически активные, легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов. Жидкий фторид $VF_5$ имеет высокую вязкость (его

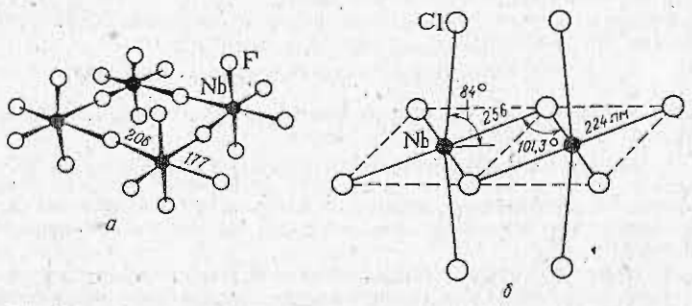
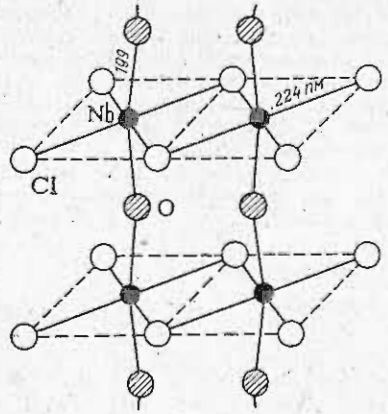



Рис. 3.83. Структура кристаллических галогенидов $NbГ_5$:
*а* – тетрамер $NbF_5$; *б* – димер $NbCl_5$;



Рис. 3.84. Структура кристаллического оксохлорида $NbOCl_3$

Плоские группы $Nb_2Cl_6$ соединены кислородными мостиками и образуют цепи




молекулы образуют ассоциаты за счет мостиков из атомов F). В кристаллическом и жидком состоянии $NbF_5$ и $TaF_5$ полимерны, состоят из $(ЭF_5)_4$; $NbCl_5$(к) состоит из димеров (рис. 3.83).

Известны и оксотригалогениды $ЭOГ_3$; из них $VOF_3$ и $TaOBr_3$ получают по реакциям:

$$2VF_3 + O_2 \xrightarrow{t} 2VOF_3$$

$$2TaBr_5 + O_2 \xrightarrow{t} 2TaOBr_3 + Br_2$$

Оксохлорид ванадия $VOCl_3$ сходен с $POCl_3$. Оксогалогениды V, Nb и Ta образуют полимерные частицы (рис. 3.84).

Фториды и оксофториды ниобия и тантала $ЭF_5$ и $ЭOF_3$ образуют многочисленные комплексные соединения, содержащие анионы $[ЭF_n]^{5-n}$, $n = 6,7$ (для тантала также 8) и $[ЭOF_n]^{3-n}$, $n = 4, 5, 6$. Они получаются при взаимодействии $ЭF_5$ или $ЭOF_3$ с фторидами щелочных металлов. Можно воспользоваться и реакциями типа:

$$NbF_5 + 2KHF_2 \longrightarrow K_2[NbF_7] + 2HF$$

Возможны и переходы от одного типа комплексов к другому:

$$K_3[TaOF_6] + 2HF \longrightarrow K_2[TaF_7] + KF + H_2O$$

Известны также комплексы $M[NbCl_6]$ и $M[TaCl_6]$.

**6. Применение.** Рассматриваемые металлы V, Nb и Ta и их сплавы – важнейшие материалы современной техники. Ванадий – одна из легирующих добавок в специальных сталях. Около 95% добываемого ванадия расходует металлургическая промышленность. Его применяют в качестве присадки к стали для придания ковкости и высокого сопротивления удару. Содержащие ванадий стали используют в автомобилестроении и в военной технике (в частности, делают каски).

Ниобий и тантал нашли широкое применение благодаря таким практически ценным свойствам, как высокая температура плавления, значительная коррозионная стойкость, механическая прочность, малый коэффициент термического расширения. Эти металлы идут на изготовление быстрорежущих и коррозионностойких сталей. Ниобий используют также в радиотехнике, производстве рентгеновской и радиолокационной аппаратуры.

Тантал применяется в химической промышленности, в частности в качестве заменителя золота, серебра и платины при изготовлении аппаратуры, стойкой к действию кислот, как катализатор в процессах получения искусственных алмазов, как материал в хирургии, в частности из него изготовляют тонкую проволоку для соединения сухожилий, кровеносных сосудов и нервов, используют также в промышленности синтетических волокон (прядильные фильеры). Из тантала делают тигли для плавки тугоплавких металлов, аноды и сетки мощных радиоламп.

Ниобий – компонент сплавов для газовых турбин и реактивных двигателей. Из сплавов Nb ($Nb_3Sn$ и др.) изготавливают обмотки сверхпроводящих магнитов. Эти материалы переходят в сверхпроводящее состояние при сравнительно высокой температуре (≈ 20 K). Сплавы ниобия и тантала, в частности, содержащий 90% Ta и 10% Nb (при эксплуатации он выдерживает ≈ 2500 °C),

используют в реактивной и космической технике (детали сверхзвуковых самолетов, ракеты, межпланетные станции). Еще более термостоек сплав Ta–W.

Карбиды NbC и TaC применяют для производства металлорежущих инструментов. Эти соединения вместе с карбидами некоторых других металлов являются исключительно термостойкими и твердыми материалами (т. пл. NbC 3390 °C, т. пл. TaC 3445 °C). Изделия из них получают методом порошковой металлургии.

Соединения ванадия служат катализаторами в производстве серной кислоты, для процессов окисления спирта, гидрогенизации олефинов, получения фталевого ангидрида, уксусной кислоты, ряда красителей и т. д.

*Дополнение*

Ванадий

$w = 0$

Карбонилы и их производные. $[V(CO)_6]$ – сине-зеленый, молекула – окт., $d$(V–C) = 201 пм, $d$(C–O) = 114 пм, возг. в вакууме при 40–50 °C, разл. при 60 °C; $M[V(CO)_6]$(к) (M = Na, K, $NH_4$) – желтые, анион – окт.; $[V(C_5H_5)(CO)_4]$ – желтый, т. пл. 138 °C.

Нитриды VN(к); $V_3N$(к). Фосфиды VP(к); $VP_2$(к), $V_3P_2$(к); $V_2P$(к); $V_3P$(к). Карбиды $VC_2$(к); VC – реш. NaCl, т. пл. 2830 °C; $V_2C$(к) – реш. с гексагональной плотнейшей упаковкой. Бориды $VB_2$(к); $V_3B_4$(к).

$w = +2$

$VO_{1\pm x}$ – черный, обладает металлической проводимостью, реш. NaCl, $d$(V–O) = 205 пм, имеются связи V–V. $V(OH)_2$ – коричневый, неамфотерное основание.

Галогениды. $VF_2$(к) – светло-зеленый; $VF_2 \cdot 4H_2O$(к) – сине-фиолетовый; $VCl_2$ – светло-зеленый, реш. $CdI_2$, т. пл. 1350 °C; $VBr_2$(к) – коричневый, реш. $CdI_2$; $\alpha$-$VI_2$(к) – черный, возг. при 800 °C; $\beta$-$VI_2$(к) – красный, реш. $CdI_2$; при $t > 1400$ °C $VI_2$ разл. на V и $I_2$.

Сульфид и сульфаты. $VS_{1\pm x}$ ($x \le 0{,}17$) – черный порошок; $VSO_4 \cdot nH_2O$ ($n$ = 4, 6, 7), при $n$ = 7 – фиолетовая окраска, изоморфен $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $VSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$ – соли Туттона.

Сэндвич $V(C_5H_5)_2$ – фиолетовый, реш. ферроцена, $d$(V–C) = 228 пм, $d$(C–C) = 143 пм, т. пл. 173 °C. $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$(к) – желтый, анион – окт., $d$(V–C) = 216 пм, $d$(C–N) = 115 пм.

$w = +3$

$V_2O_3$ – черный, реш. корунда, $d$(V–O) = 200 пм, т. пл. 1970 °C; $V(OH)_3$ – зеленый порошок. Ванадаты(III) $MVO_2$(к) (M = Li–K) – черные, изоструктурны $KFeO_2$.

Галогениды. $VF_3$ – зеленый, возг. при 800 °C; $VF_3 \cdot 3H_2O$; $VCl_3$(к) – фиолетовый; $VCl_3 \cdot 6H_2O$; $VBr_3$(к) – темно-зеленый; $VI_3$(к) – черный.

Комплексы ванадия(III). $NH_4[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$(к) – фиолетовый; $K_3[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ – красный; $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$(к) – фиолетовый, анион – пентагональная бипирамида.

$w = +4$

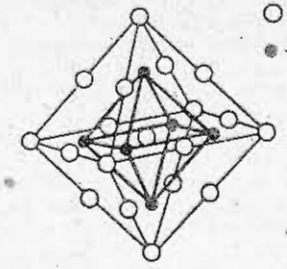
$VO_2$ – синий, т. пл. 1545 °C. Гидроксид ванадила(IV) $VO(OH)_2$ – желтый порошок, ПР = $10^{-22}$.

Соли ванадила. $VOF_2$(к) – желтый, $VOCl_2$(к) – зеленый, $VOBr_2$(к) – желтый, $VOI_2 \cdot 2{,}5H_2O$ – коричневый, $VOSO_4$(к) – зеленый.

Галогениды. $VF_4$(к) – зеленый, $VCl_4$ – красно-коричневый, т. пл. –20 °C, т. кип. 154 °C, разл. при 20 °C на $VCl_3$ и $Cl_2$.



Рис. 3.85. Структура иона $(Nb_6O_{19})^{8-}$




$w = +5$

$V_2O_5$ – оранжевый, т. пл. 685 °C, реш. состоит из двойных цепей тетрагональных пирамид $[VO_5]$, $d$(V–O) = 158 пм (1 связь) и 178–200 пм (4 связи).

Соли диоксованадия. $VO_2X$ (X = $NO_3$, $ClO_4$, Cl)(к) – красные, в водном растворе существуют при pH < 1.

Ванадаты. $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18H_2O$; $K_3V_5O_{14}$; $MVO_3$ [M = Na, K (т. пл. 520 °C), [Cs, $NH_4$]; $MV_3O_8$ (M = Li, K, Cs); $M_4V_2O_7$ [M = Na (т. пл. 654 °C), K (т. пл. 910 °C)]; $M_3VO_4$ [M = Na (т. пл. 866 °C), K (т. пл. 1300 °C)].

Тиованадат $(NH_4)_3VS_4$(к) – фиолетовый, анион – тетр., $d$(V–S) = = 215 пм.

Ниобий, тантал

$w = +2$

NbO – серые кристаллы с металлическим блеском, электропроводен, т. пл. 1935 °C.

$w = +3$

Галогениды. $NbF_3$(к) – темно-синий, реш. $ReO_3$, не раств. в $H_2O$; $NbI_3$(к) – черный; $TaF_3$(к) – реш. $ReO_3$, не раств. в $H_2O$; $TaCl_{3\pm x}$(к) – зеленый; $TaBr_{3\pm x}$(к) – серо-зеленый.

$Ta(OH)_3$ – зеленый, не раств. в $H_2O$.

$w = +4$

$NbO_2$ – темно-синий, т. пл. 2080 °C, полупроводник.

Галогениды. $NbF_4$(к) – черный, реш. перовскита; $NbCl_4$ – темно-фиолетовый, т. возг. 275 °C; $NbBr_4$ – коричневый, т. возг. 300 °C; $NbI_4$ – серый, т. возг. 300 °C, $TaCl_4$ – темно-зеленый, т. возг. 300 °C; $TaBr_4$(к); $TaI_4$(к) – серый.

$w = +5$

Оксиды и гидроксиды. $\alpha$-$Nb_2O_5$(к) – бесцветный, при 830 °C превращается в $\beta$-$Nb_2O_5$ (т. пл. 1490 °C); $\alpha$-$Ta_2O_5$ – бесцветный, при 1320 °C превращается в $\beta$-$Ta_2O_5$ (т. пл. 1872 °C); $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ – белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-8}$, $K_b = 10^{-15}$; $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ – белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-10}$, $K_b = 10^{-13}$.

Галогениды. $NbF_5$ – бесцветный, т. пл. 80 °C, т. кип. 235 °C; $NbCl_5$ – бесцветный, т. пл. 205 °C, т. кип. 254 °C; $NbBr_5$ – красный, т. пл. 268 °C, т. кип. 362 °C; $NbI_5$ – бронзовая окраска, т. пл. 320 °C (разл.); $TaF_5$ – бесцветный, т. пл. 97 °C, т. кип. 230 °C; $TaCl_5$ – бесцветный, т. пл. 217 °C, т. кип. 234 °C; $TaBr_5$ – оранжевый, т. пл. 280 °C, т. кип. 349 °C; $TaI_5$ – черный, т. пл. 496 °C, т. возг. 543 °C.

Ниобаты и танталаты. $Li_7NbO_6$(к); $K_5ЭO_5$(к); $K_3ЭO_4$(к); $KЭO_3$(к) – реш. перовскита; $M_8Э_6O_{19} \cdot nH_2O$(к) (M = K, $n$ = 12–16, Li, Na – соли мало раств. в $H_2O$), анион – кластер (рис. 3.85); $K_7Nb_5O_{16} \cdot nH_2O$(к) ($n$ = 10–32); $Na_{14}Nb_{12}O_{37}$(к).

## 8.4. ПОДГРУППА VIБ (ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для элементов подгруппы VIБ характерны следующие степени окисления: для Cr + 3 [$Cr_2O_3$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$] и +6($CrO_3$, $K_2CrO_4$, $K_2Cr_2O_7$), для Mo и

W + 6 [$ЭO_3$, $Na_2ЭO_4$, $(NH_4)_2ЭO_4$]. Большое значение имеет сульфид молибдена $MoS_2$, содержащий $Mo^{+4}$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Cr $8{,}3 \cdot 10^{-3}$%, Mo $1{,}1 \cdot 10^{-4}$%, W $1 \cdot 10^{-4}$%. Эти элементы встречаются только в виде соединений. Основной минерал хрома – хромит, или хромистый железняк, $FeO \cdot Cr_2O_3$. К важнейшим минералам молибдена и вольфрама относятся молибденит $MoS_2$, шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит (Fe, Mn) $WO_4$. Минералы, содержащие Mo, обычно встречаются в полиметаллических рудах.

3. Получение. Хром используют в основном для легирования сталей, поэтому обычно выплавляют сплав феррохром. Его получают восстановлением хромита:

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C \xrightarrow{t} Fe + 2Cr + 4CO$$

Чистый хром получают восстановлением оксида хрома $Cr_2O_3$ алюминием или кремнием:

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

$$2Cr_2O_3 + 3Si + 3CaO \longrightarrow 4Cr + 3CaSiO_3$$

(добавление CaO предотвращает образование силицидов хрома). Использовать углерод для восстановления соединений хрома при получении чистого металла нельзя, так как образуются карбиды хрома.

Необходимый для получения чистого хрома оксид $Cr_2O_3$ выделяют из хромита. Для этого сплавляют его с содой при доступе воздуха:

$$4(FeO \cdot Cr_2O_3) + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \longrightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде и полученный раствор обрабатывают серной кислотой:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

При концентрировании раствора выделяется дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$, который восстанавливают углем:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

Карбонат натрия отделяют от $Cr_2O_3$ растворением в воде.

Дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$ и получаемый аналогично $K_2Cr_2O_7$ являются обычными реагентами в процессах с участием $Cr^{+6}$. Техническое название дихроматов калия и натрия «хромпик».

Металлический хром получается также (в виде блестящего плотного осадка) при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома(VI) $CrO_3$ (≈ 25%) и $H_2SO_4$ (≈ 0,2%). Этот процесс применяют для хромирования различных деталей. Аноды изготавливают из свинца; образующийся на аноде нерастворимый хромат свинца $PbCrO_4$ накапливается на дне ванны.

Для производства молибдена молибденовые руды подвергают флотации, получающиеся концентраты перерабатывают пирометаллургическим или гидрометаллургическими методами. В пирометаллургическом процессе концентрат обжигают:

$$2MoS_2 + 7O_2 \longrightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$$

В гидрометаллургическом методе молибден обычно извлекают в виде парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, термическим разложением которого получают $MoO_3$. В промышленности $MoO_3$ восстанавливают водородом. При этом Mo выделяется в виде порошка; компактный металл получают методами порошковой металлургии. В значительных количествах производят сплав ферромолибден, образующийся при восстановлении $MoO_3$ с помощью ферросилиция.

Руды при производстве вольфрама обогащают флотацией, а также гравитационным, электростатическим и магнитным методами. Концентраты, содержащие молибдат кальция $CaWO_4$, перерабатывают спеканием с $Na_2CO_3$ и $SiO_2$, при



*Таблица 3.9. Некоторые свойства хрома, молибдена, вольфрама*

| Металл | Т.пл., °C | Т.кип., °C | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Cr | 1890 | 2680 | 7,19 | −0,744 ($Cr^{3+}/Cr$) |
| Mo | 2620 | ≈4600 | 10,22 | −0,2 ($Mo^{3+}/Mo$) |
| W | 3420 | ≈5700 | 19,35 | −0,15 ($W^{3+}/W$) |

этом образуется $Na_2WO_4$, который с помощью HCl переводят в вольфрамовую кислоту $H_2WO_4$. Прокаливанием $H_2WO_4$ получают оксид $WO_3$.

Концентраты руд, содержащие (Mn, Fe)$WO_4$, обрабатывают раствором щелочи или спекают с $Na_2CO_3$ в присутствии кислорода, который необходим для окисления $Fe^{+2}$ и $Mn^{+2}$:

$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$

$$6MnWO_4 + 6Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2$$

Далее получают $H_2WO_4$ и затем $WO_3$.

Компактный вольфрам получают восстановлением $WO_3$ водородом при 850–1200 °C и последующим спеканием образовавшегося порошка. Особо чистые металлы Mo и W производят восстановлением фторидов $MoF_6$ и $WF_6$ водородом при нагревании. Крупнокристаллические Mo и W получают плавкой металлов, спеченных из порошков, при нагревании в вакууме мощным электронным лучом.

4. Свойства. Cr, Mo, W – белые блестящие металлы. Очень твердые (царапают стекло) и тугоплавкие. Вольфрам – наиболее тугоплавкий из металлов. Некоторые свойства этих металлов указаны в табл. 3.9.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Cr $3d^5 4s^1$, Mo $4d^5 5s^1$, W $4f^{14} 5d^4 6s^2$. У атомов хрома и молибдена имеет место «провал» электрона. Перевод атома вольфрама из состояния $5d^4 6s^2$ в возбужденное состояние $5d^5 6s^1$, аналогичное основному состоянию атомов Cr и Mo, требует всего 33 кДж/моль.

В соединениях Cr, Mo, W проявляют все степени окисления от 0 до +6. Если для всех элементов подгруппы ванадия наиболее устойчивы соединения с высшей степенью окисления, то в подгруппе хрома высокой стабильностью обладают также соединения $Cr^{+3}$, а иногда и $Mo^{+4}$ (помимо $Э^{+6}$).

Рассматриваемые металлы стоят в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом, однако они мало подвержены коррозии благодаря образованию на их поверхности тонкой, но очень прочной оксидной пленки. При комнатной температуре эти металлы мало реакционноспособны. Хром растворяется в разбавленных кислотах HCl (с образованием $CrCl_2$) и $H_2SO_4$ ($CrSO_4$). Молибден медленно реагирует с $HNO_3$, быстрее – с царской водкой и смесью $HNO_3$ с HF или $H_2SO_4$, в результате образуется молибденовая кислота $H_2MoO_4 \cdot H_2O$. Вольфрам взаимодействует со фтором ($WF_6$) и смесью HF и $HNO_3$:

$$W + 8HF + 2HNO_3 \longrightarrow H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O$$

Аналогично реагирует со смесью HF и $HNO_3$ молибден.

При высоких температурах Cr, Mo, W взаимодействуют с кислородом (с образованием $Cr_2O_3$, $MoO_3$, $WO_3$), со фтором ($CrF_4$, $MoF_6$, $WF_6$), хлором ($CrCl_3$, $MoCl_5$, $WCl_6$) и другими простыми веществами. В присутствии окислителей Cr, Mo, W реагируют с щелочными расплавами с образованием соответственно хроматов, молибдатов и вольфраматов:

$$2Э + 2Na_2CO_3 + 3O_2 \longrightarrow 2Na_2ЭO_4 + 2CO_2$$

Состояние окисления +3 для Cr наиболее устойчиво, особенно в водных растворах. Стабильность $Cr^{+3}$ объясняется тем, что в октаэдрических комп-

лексах (в подавляющем большинстве комплексных соединений $Cr^{+3}$ к. ч. = 6) каждый $t_{2g}$-уровень занят одним электроном, что обусловливает устойчивость наполовину заполненной группы орбиталей с низкой энергией.

В пределах подгруппы VIБ при переходе от Cr к W стабильность состояния в высшей степени окисления усиливается, т. е. снижается окислительная активность соединений $Э^{+6}$. Так, если $CrO_3$ очень сильный окислитель (разлагается при 500 °С), а $MoO_3$ – слабый окислитель и достаточно стойкое вещество (распадается лишь при нагревании до 1700 °С), то $WO_3$ еще более стоек. Другой пример: резкое ослабление окислительных свойств в ряду оксидов-хлоридов $CrO_2Cl_2$–$MoO_2Cl_2$–$WO_2Cl_2$.

Кислотные свойства в ряду кислородных соединений $Cr^{+6}$–$Mo^{+6}$–$W^{+6}$ уменьшаются. Это проявляется в том, что $CrO_3$ очень хорошо растворим в $H_2O$ (62% при 15 °С), $MoO_3$ – мало (0,4 г/л при 20 °С), $WO_3$ – еще менее (0,02 г/л при 20 °С).

Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств: $Cr(OH)_2$ – слабое основание, растворяющееся в кислотах, $Cr(OH)_3$ амфотерен, растворяется и в кислотах, и в растворах щелочей, $H_2CrO_4$ и $H_2Cr_2O_7$ – сильные кислоты, которым отвечает ангидрид $CrO_3$.

Усиление кислотности с увеличением степени окисления элемента означает вместе с тем и рост ковалентности связи в простых соединениях Cr, Mo, W. Так, ковалентные связи имеют галогениды $ЭF_6$, поэтому они отличаются высокой летучестью, хорошей растворимостью в органических растворителях, гидролизуемостью.

Для $Cr^{+6}$, $Mo^{+6}$, $W^{+6}$ известно много изополисоединений, причем тенденция к образованию таких соединений усиливается при переходе от $Cr^{+6}$ к $W^{+6}$. Кроме того, $Mo^{+6}$ и $W^{+6}$ существуют в виде многих гетерополисоединений.

Наблюдается заметная аналогия в ряде свойств соединений $S^{+6}$ с $Э^{+6}$, и эта аналогия иногда выражается сильнее, чем у $S^{+6}$ с $Se^{+6}$ и $Te^{+6}$. Так, в ряду $H_2SO_4$–$H_2CrO_4$–$H_2MoO_4$–$H_2WO_4$ сила кислот монотонно снижается, в то время как в ряду $H_2SO_4$–$H_2SeO_4$–$H_6TeO_6$ две первые кислоты приблизительно одинаково сильные, а третья – слабая. Хроматы по растворимости сходны с сульфатами, $SO_3$ и $CrO_3$ легко реагируют с водой, образуя кислоты, $SO_2Cl_2$ и $CrO_2Cl_2$ – жидкости, $SF_6$, $MoF_6$, $WF_6$ легколетучи и т. д. Вместе с тем соединения $Cr^{+6}$, $Mo^{+6}$, $W^{+6}$ и $S^{+6}$ обнаруживают и различия. Гексафториды металлов VIБ группы, например $MoF_6$, в отличие от $SF_6$, очень реакционноспособны. Гидролиз $SO_2Cl_2$ протекает до конца, а $CrO_2Cl_2$ гидролизуется обратимо:

$$SO_2Cl_2(ж) + 2H_2O(ж) = H_2SO_4(р) + 2HCl(р);\ \Delta G^\circ = -385\ кДж$$

$$CrO_2Cl_2(ж) + 2H_2O(ж) \rightleftarrows H_2CrO_4(р) + 2HCl(р);\ \Delta G^\circ = -25\ кДж$$

Значительное сходство соединений элементов подгрупп серы и хрома проявляется только для $w = +6$, остальные соединения элементов этих подгрупп мало похожи: аналогов $H_2X$ (X = S, Se, Te) в подгруппе хрома нет, для подгруппы серы характерны $ЭO_2$ и $H_2ЭO_3$ (S, Se, Te), а для Cr, Mo, W оксиды $ЭO_2$ малохарактерны и, кроме того, эти оксиды проявляют более основные свойства (реагируют с кислотами), чем $SO_2$, $SeO_2$, $TeO_2$.

Для Cr, Mo, W известны многие соединения переменного состава, в частности нестехиометрические оксиды, например $CrO_{1,7÷1,9}$ и $CrO_{2,2÷2,6}$.

Растворимые соединения хрома ядовиты, особенно соединения $Cr^{+6}$.

5. Соединения. Соединения $Cr^{+2}$, $Mo^{+2}$, $W^{+2}$ в присутствии воды неустойчивы, они восстанавливают $H_2O$ с выделением $H_2$. Для соединений $Cr^{+2}$ этот процесс происходит медленно, для $Mo^{+2}$ и $W^{+2}$ – быстро. Оксид CrO пирофорен, имеет основной характер. Растворяясь в кислотах, дает соли $Cr^{+2}$. Известен оксид $MoO_{0,93÷0,97}$. Малорастворимый гидроксид хрома(II) получается при обработке растворов солей $Cr^{+2}$ щелочами. Гидроксид $Cr(OH)_2$ – сильный восстановитель, на воздухе переходит в $Cr_2O_3$. Гидроксиды $Mo(OH)_2$ и $W(OH)_2$ нельзя выделить из растворов солей вследствие мгновенного окисления их водой.



Все галогениды хрома(II) можно получить по реакции:

$$Cr + 2HГ \xrightarrow{t} CrГ_2 + H_2$$

Возможны и другие методы, в частности взаимодействие $CrCl_2$ с HF и восстановление $CrГ_3$ (Г = Cl, Br, I) водородом при нагревании.

Ионы $Cr^{2+}$ в растворе легко окисляются. На очень большой восстановительной активности $Cr^{2+}$ основан метод поглощения кислорода; для этого применяют раствор сульфата $CrSO_4$ в разбавленной серной кислоте. Гидратированный ион $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ имеет синюю окраску.

$Cr^{+2}$ входит в состав комплексов $[Cr(NH_3)_6]Г_2$, $M_2[CrГ_4]$ (Г = Cl, Br), $K_4[Cr(SCN)_6]$ и др.

Соли $Cr^{2+}$ сходны с солями $Fe^{2+}$, в частности $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ изоморфны, но соли хрома(II) более сильные восстановители, что очевидно из следующих данных:

$$Fe^{2+}(р) \xrightarrow[-e^-]{} Fe^{3+}(р);\quad \Delta G^\circ = 74\ кДж$$

$$Cr^{2+}(р) \xrightarrow[-e^-]{} Cr^{3+}(р);\quad \Delta G^\circ = -40\ кДж$$

Поэтому равновесие

$$Cr^{2+}(р) + H^+(р) \rightleftarrows Cr^{3+}(р) + {}^1/_2H_2(г)$$

смещено вправо.

Одно из наиболее устойчивых соединений $Cr^{+2}$ – ацетат $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ (красного цвета). Строение гидратированной соли показано на рис. 3.86. Это кластерное соединение, содержащее два близко расположенных атома хрома.

Галогениды $Mo^{+2}$ являются тугоплавкими малорастворимыми кластерами $(Mo_6Г_8)Г_4$ (Г = Cl, Br, I). Известны соединения молибдена, содержащие катионы $(Mo_6Г_8)^{4+}$, например $[Mo_6Cl_8]Br_4 \cdot 6H_2O$, и анионы $[Mo_6Г_8X_6]^{2-}$ (X = $Cl^-$, $Br^-$, $OH^-$), например $[(Mo_6Cl_8)Cl_6]^{2-}$, а также соединения типа $[Mo_6Г_8X_4(H_2O)_2]$, например $[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$. Эти вещества образуются по различным реакциям, например при диспропорционировании:

$$12MoCl_3 \longrightarrow [Mo_6Cl_8]Cl_4 + 6MoCl_4$$

В октаэдрическом кластерном ионе $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ (рис. 3.87) атомы хлора расположены в вершинах куба, а атомы молибдена – в центрах его граней с некоторым смещением внутрь.

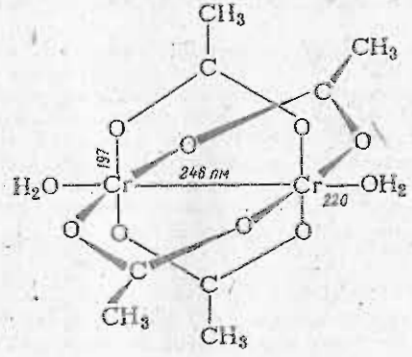



Рис. 3.86. Структура гидратированного ацетата хрома(II) $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$

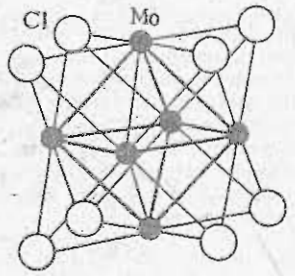



Рис.3.87. Структура иона $(Mo_6Cl_8)^{4+}$

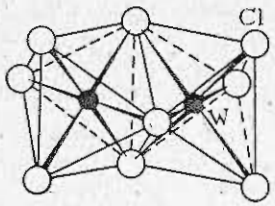



Рис. 3.88. Структура аниона $(W_2Cl_9)^{3-}$

Получены аналогичные кластерные галогениды вольфрама $[W_6Г_8]Г_4$, а также галогеновольфрамовые кислоты, например $H_2[(W_6Cl_8)Cl_6]\cdot 8H_2O$.

Наиболее многочисленны и разнообразны по природе соединения $Cr^{+3}$.

Число соединений $Mo^{+3}$ и $W^{+3}$ невелико, к ним относятся $Mo(OH)_3$, $MoГ_3$ (Г = F, Cl, Br, I), $K_4[Mo(CN)_7]$, $M_3[W_2Cl_9]$ (M = Na, K, Rb, Cs, $NH_4$). Анион $[W_2Cl_9]^{3-}$ состоит из двух октаэдров с общей гранью (рис. 3.88). Катионные комплексы $Mo^{+3}$ и $W^{+3}$ редки.

Оксид хрома(III) $Cr_2O_3$ получают при прокаливании $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Cr(NO_3)_3\cdot nH_2O$, смеси $K_2Cr_2O_7$ с кремнием или углеродом. Компактный оксид $Cr_2O_3$ нерастворим в воде, разбавленных кислотах и растворах щелочей, но в высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах и растворах щелочей:

$$Cr_2O_3 + 6H^+ + 9H_2O \longrightarrow 2[Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

$$Cr_2O_3 + 6OH^- + 3H_2O \longrightarrow 2[Cr(OH)_6]^{3-}$$

Образующийся в первой реакции комплекс отличается высокой прочностью, и константа его диссоциации на $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$ невелика ($K \approx 10^{-4}$).

При сплавлении $Cr_2O_3$ с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов получаются зеленые метахроматы(III) $M^+CrO_2$:

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCrO_2 + H_2O$$

При сплавлении $Cr_2O_3$ с оксидами щелочноземельных металлов MO образуются соединения $MO\cdot Cr_2O_3$, относящиеся к классу шпинелей.

В щелочной среде соединения $Cr^{+3}$ окисляются в $Cr^{+6}$, в частности при сплавлении $Cr_2O_3$ со смесью KOH с $KClO_3$ или $Na_2CO_3$ с $KNO_3$:

$$Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2$$

Известны гидраты $Cr_2O_3\cdot nH_2O$ ($n$ = 1, 3). Гидроксид $Cr(OH)_3$ образуется при взаимодействии солей $Cr^{+3}$ со щелочами в растворе и при гидролитическом разложении этих солей с участием $M_2^+CO_3$, $(NH_4)_2S$, $Na_2S_2O_3$, например:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 3S + 3SO_2$$

При хранении $Cr(OH)_3$ его реакционная способность снижается за счет постепенной замены связей Cr–OH → Cr на связи Cr–O–Cr. При нагревании $Cr(OH)_3$ переходит сначала в метагидроксид CrO(OH), а затем в оксид $Cr_2O_3$. Гидроксид хрома(III) амфотерен, при растворении в растворах щелочей дает гидроксохроматы(III) $M_n^+[Cr(OH)_{n+3}]$ ($n$ = 1, 2, 3; $n$ растет с увеличением концентрации щелочи), а при растворении в кислотах – соответствующие соли $Cr^{+3}$. Гидроксохроматы(III) получаются также при обработке солей $Cr^{+3}$ избытком щелочи:

$$CrCl_3 + 6NaOH \longrightarrow Na_3[Cr(OH)_6] + 3NaCl$$

Гидроксид молибдена(III) $Mo(OH)_3$ получают обработкой соединений $Mo^{+3}$ растворами щелочей или водным аммиаком. Гидроксид $Mo(OH)_3$ медленно растворяется в разбавленных кислотах. Сильный восстановитель, разлагает воду с выделением водорода.

Галогениды хрома(III) $CrF_3$ и $CrI_3$ можно получить в виде кристаллогидратов по реакции $Cr(OH)_3$ с HF и HI, а $CrCl_3$ и $CrBr_3$ – высокотемпературным синтезом. Хлорид хрома $CrCl_3$ образуется также при нагревании $Cr_2O_3$ с углеродом и хлором или с $CCl_4$ (или $S_2Cl_2$). Безводный $CrCl_3$ растворяется в воде очень медленно, что обусловлено полимерной структурой и значительной долей ковалентности в связях Cr–Cl. Наоборот, гидратированный $CrCl_3$ в воде растворяется очень быстро, и растворимость его велика. Фторид хрома $CrF_3$ образует комплексы $K[CrF_4]$, $K_2[CrF_5(H_2O)]$, $K_3[CrF_6]$. Известны кристаллогидраты $CrГ_3\cdot 6H_2O$ и др. В водном растворе при нагревании $CrCl_3\cdot 6H_2O$ подвергается следующим превращениям:

$$\underset{\text{фиолетовый}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \overset{t}{\rightleftarrows} [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \overset{t}{\rightleftarrows} \underset{\text{зеленый}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl}$$

При кристаллизации из холодного и горячего растворов могут быть выделены гидратные изомеры $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl\cdot 2H_2O$.

Известны все галогениды молибдена(III). Из них $MoF_3$ образуется при восстановлении $MoF_5$ молибденом при нагревании, $MoCl_3$ получается при восстановлении $MoCl_5$ с помощью $H_2$ или Mo; $MoBr_3$ и $MoI_3$ образуются при взаимодействии молибдена соответственно с бромом и иодом. Известны также оксогалогениды $MoOГ\cdot 4H_2O$ (Г = F, Cl, Br) и гексагалогеномолибдаты $M_3^+[MoГ_6]$ (Г = F, Cl, Br).

Сульфид хрома(III) $Cr_2S_3$ получают при высокой температуре из хрома и серы (или $CS_2$), а также из $CrCl_3$ и $H_2S$. С сульфидами щелочных металлов он образует тиохроматы(III) $M^+CrS_2$.

Известно много солей, содержащих $Cr^{+3}$: сульфат $Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$, гидросульфаты $nCr_2(SO_4)_3\cdot mH_2SO_4\cdot lH_2O$, двойные сульфаты $M_3^+Cr(SO_4)_3$, квасцы $M^+Cr(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, нитрат $Cr(NO_3)_3\cdot nH_2O$ ($n$ = 7, 5, 9), ортофосфат $CrPO_4\cdot 6H_2O$ и др.

Хром(III) обнаруживает сходство с алюминием, что обусловлено близостью радиусов их ионов. Это проявляется в сходстве оксидов $Э_2O_3$ (твердость, амфотерность), в амфотерности гидроксидов $Э(OH)_3$, в полной гидролизуемости $Э_2S_3$ и $Э_2(CO_3)_3$.

Число соединений $Cr^{+4}$, $Mo^{+4}$, $W^{+4}$ ограничено. Соединения $Cr^{+4}$, как правило, неустойчивы и являются окислителями. Мало растворимый в воде оксид $CrO_2$ [возможно, это хромат оксохрома(III) $(CrO)_2CrO_4$] получают при нагревании $Cr_2O_3\cdot nH_2O$ в кислороде под давлением при $t < 400$ °C или при прокаливании $Cr(NO_3)_3$ на воздухе. При более сильном нагревании этот оксид диспропорционирует:

$$3CrO_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + CrO_3$$

Известны гидраты $CrO_2\cdot nH_2O$. Их можно получить обработкой $Cr(OH)_3$ водным раствором $CrO_3$. Получены хроматы(IV) $M_2^{+4}CrO_4$ и $M_2^{+2}CrO_4$ восстановлением хроматов(VI), например:

$$BaCrO_4 + Ba(OH)_2 + H_2 \xrightarrow{t} Ba_2CrO_4 + 2H_2O$$

В подкисленной воде хроматы(IV) диспропорционируют:

$$3(Cr^{+4}O_4)^{4-} + 16H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + (Cr^{+6}O_4)^{2-} + 8H_2O$$

Известно пероксосоединение $(NH_3)_3Cr^{+4}(O_2)_2$ (рис 3.89*а*). Оксид молибдена(IV), или диоксид молибдена, $MoO_2$ образуется при при окислении молибдена водяным паром при 800 °C, а также при восстановлении $MoO_3$ водородом или $NH_3$ при $t < 470$ °C. При нагревании до 1000 °C $MoO_2$ диспропорционирует, но иначе, чем $CrO_2$ (сказывается малая стойкость $Mo_2O_3$):

$$3MoO_2 \longrightarrow 2MoO_3 + Mo$$

При нагревании $MoO_2$ без доступа воздуха с гидроксидами щелочноземельных металлов образуются молибдаты(IV) $M^{+2}MoO_3$ и $M_2^{+2}MoO_4$.

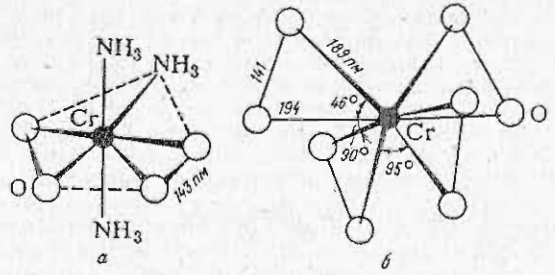



Рис. 3.89. Структура пероксосоединений хрома:

*а* – пероксохромат аммония $(NH_3)_3Cr^{+4}(O_2)_2$ (пентагональная бипирамида); *б* – пероксохромат(V)-ион $[Cr^{+5}(O_2)_4]^{3-}$ (додекаэдр)

Оксид вольфрама(IV), или диоксид вольфрама, $WO_2$ получают восстановлением $WO_3$ металлическим вольфрамом или $H_2$. При нагревании на воздухе или в кислороде $WO_2$ окисляется в $WO_3$. Реагирует с HCl (образуются $WO_2Cl_2 + H_2$) и KOH ($K_2WO_4 + H_2$).

Получены галогениды $Э^{+4}$. Тетрафторид $CrF_4$ образуется при взаимодействии хрома или $CrF_3$ со фтором. Тетрагалогениды $CrCl_4$ и $CrBr_4$, существующие только в газовой фазе, получаются при взаимодействии хрома с галогенами. Из тетрагалогенидов молибдена $MoCl_4$ образуется при нагревании (250 °C) $MoCl_2$ с $CCl_4$, $MoBr_4$ – из элементных веществ Mo и $Br_2$. Из тетрагалогенидов вольфрама $WF_4$ образуется при длительном восстановлении $WF_6$ бензолом, $WCl_4$ и $WBr_4$ – при взаимодействии соответственно $WCl_6$ и $WBr_6$ с Al.

Дисульфид молибдена $MoS_2$ получают прямым синтезом, а также нагреванием $MoO_2$ с $H_2S$ (или с $S + K_2CO_3$), восстановлением $MoO_3$ ($H_2S$), термической диссоциацией $(NH_4)_2MoS_4$:

$$(NH_4)_2MoS_4 \xrightarrow{t} MoS_2 + H_2S + S + 2NH_3$$

При нагревании $MoS_2$ восстанавливается водородом до молибдена и окисляется кислородом до $MoO_3$. При сплавлении с серой и сульфидами щелочных металлов получаются растворимые тиосоли $M_2^{+}Mo^{+6}S_4$, они образуются также при растворении $MoS_2$ в полисульфиде аммония:

$$MoS_2 + (NH_4)_2S_2 \xrightarrow{t} (NH_4)_2MoS_4$$

Дисульфид вольфрама $WS_2$ получают синтезом из простых веществ, а также восстановлением $WO_3$ (восстановители S, $H_2$, $S + K_2CO_3$) и $WCl_6$ ($H_2S$).

$Mo^{+4}$ и $W^{+4}$ образуют цианокомплексы $M_4^{+}[Э(CN)_8] \cdot nH_2O$, в частности $K_4[Э(CN)_8] \cdot 2H_2O$; выделены кислоты $H_4[Mo(CN)_8] \cdot 6H_2O$ и $H_4[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$.

Соединений $Cr^{+5}$, $Mo^{+5}$, $W^{+5}$ известно немного. Оксид молибдена(V) $Mo_2O_5$ образуется при разложении амфотерного оксид-гидроксида $MoO(OH)_3$. Последнее вещество мало растворимо в воде; оно образуется при действии на соединения $M^{+5}$ в растворе $NH_3$ или $CH_3COONa$.

Известны $CrF_5$, оксотетрафторохроматы(V) $M^{+}CrOF_4$ (M = K, Ag), оксопентахлорохроматы(V) $M_2^{+}CrOCl_5$ (M = K, Rb, Cs), хроматы(V) $M_3^{+}CrO_4$ (M = Li, Na, $^1/_2$ Ba) и пероксохроматы(V) $M_3CrO_8 \cdot nH_2O$ (M = Li, Na, K, $NH_4$), образующиеся при взаимодействии хроматов(IV) с $H_2O_2$ (рис. 3.89*б*).

Из соединений $Mo^{+5}$ получены пентафторид $MoF_5$ и фторомолибдаты(V) $M^{+}[MoF_6]$. Пентахлорид молибдена $MoCl_5$ образуется в результате прямого синтеза. Он легко гидролизуется:

$$MoCl_5 + H_2O \longrightarrow MoOCl_3 + 2HCl$$

и восстанавливается водородом до $MoCl_3$, а при более высокой температуре – до молибдена. Восстановление молибденом протекает так:

$$12MoCl_5 + 18Mo \longrightarrow 5(Mo_6Cl_8)Cl_4$$



Известны также $M_2^{+}[MoOCl_5]$, $M_2^{+}[MoOBr_5]$, $M^{+}[MoOCl_4]$ и другие соединения $Mo^{+5}$.

Пентахлорид вольфрама $WCl_5$ образуется при термическом разложении $WCl_6$ или его восстановлении водородом. Он гидролизуется аналогично $MoCl_5$, при его окислении образуется оксид-хлорид вольфрама(VI) $WOCl_4$. Пентабромид вольфрама $WBr_5$ получают как прямым синтезом, так и восстановлением $WCl_6$ (HBr). Нужно отметить также оксохлоровольфраматы(V) $M^{+}[WOCl_4]$ и октациановольфраматы(V) $M_3^{+}[W(CN)_8] \cdot nH_2O$.

Соединений $Cr^{+6}$, $Mo^{+6}$, $W^{+6}$ известно очень много. Из соединений $Cr^{+6}$ следует отметить триоксид $CrO_3$, пероксид $CrO(O_2)_2$, хроматы и полихроматы $M_2^{+}(Cr_nO_{3n+1})^{2-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), пероксохроматы $M_2^{+}Cr_2O_{12}^{2-}$, галогенохроматы $MCrO_3Г$, оксид-галогениды $CrO_2Г_2$ (Г = F, Cl, Br). Наиболее устойчивы хроматы и дихроматы, наименее устойчивы оксиды-галогениды хрома $CrO_2Г_2$ и пероксосоединения. Известен фторид $CrF_6$. Молибден в высшей степени окисления +6 входит в $MoO_3$, $MoГ_6$ (Г = F, Cl, Br), $MoS_3$, $MoSe_3$, $MoOF_4$, $MoOCl_4$, фтороанионы $MoF_7^-$ и $MoF_8^{2-}$, оксогалогенанионы $(MoO_nГ_m)^{l-}$, (Г = F, Cl; $n = 2, 3$; $m = 2, 3, 4$; $l = 1, 2$) и $MoOF_5^-$, тиомолибденовую кислоту $H_2MoS_4$, молибденовые кислоты $H_2(Mo_nO_{3n+1})$ и оксофторомолибденовую кислоту $H_2MoO_3F_2 \cdot H_2O$, в молибдаты, изополи- и гетерополисоединения, пероксосоединения и др.

Вольфрам в степени окисления +6 содержится в $WO_3$, $WF_6$, $WCl_6$, $WBr_6$, анионах вольфраматов $WO_4^{2-}$ и фторокосовольфраматов $WO_2F_4^{2-}$, многочисленных изополианионах и гетерополианионах, пероксоанионах $[W(O_2)_4]^{2-}$ и $[W_2O_3(O_2)_4]^{2-}$, в $WS_3$, $WSe_3$ и др.

Обилие соединений $Mo^{+6}$ и $W^{+6}$, в частности оксосоединений, объясняется гораздо большей их устойчивостью по сравнению с соединениями $Cr^{+6}$.

Хромовый ангидрид $CrO_3$ получают при взаимодействии хроматов и дихроматов с конц. $H_2SO_4$. Это кислотный оксид. Он хорошо растворим в воде с образованием хромовых кислот $H_2Cr_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$); чем концентрированнее раствор, тем больше степень конденсации:

$$H_2O \xrightarrow{+CrO_3} H_2CrO_4 \xrightarrow{+CrO_3} H_2Cr_2O_7 \xrightarrow{+CrO_3} H_2Cr_3O_{10} \xrightarrow{+CrO_3} H_3Cr_4O_{13}$$

$CrO_3$ – очень сильный окислитель. С хлороводородом $CrO_3$ образует диоксид-дихлорид хрома $CrO_2Cl_2$, аналогичная реакция протекает с HF. При взаимодействии с галогенидами щелочных металлов $CrO_3$ дает галогенохроматы $M^{+}CrO_3Г$.

Триоксид молибдена $MoO_3$ получают по реакции молибдена с избытком кислорода при нагревании, окислением $MoS_2$ (окислители $O_2$, $HNO_3$), а также разложением $H_2MoO_4$ и парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \longrightarrow 7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

$MoO_3$ мало растворим в воде и разбавленных кислотах, растворяется в растворах щелочей.

Триоксид вольфрама $WO_3$ образуется при нагревании вольфрама на воздухе, прокаливании вольфрамовой кислоты и вольфрамата аммония:

$$(NH_4)_2WO_4 \longrightarrow WO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

$WO_3$ практически нерастворим в воде и кислотах, хорошо растворим в расплавах и растворах щелочей (с образованием вольфраматов и поливольфраматов).

В ряду $CrO_3$–$MoO_3$–$WO_3$ кислотные свойства оксидов ослабляются, это видно из следующего примера:

$$ZnO(к) + CrO_3(к) = ZnCrO_4(к); \quad \Delta G^\circ = -67 \text{ кДж}$$

$$ZnO(к) + MoO_3(к) = ZnMoO_4(к); \quad \Delta G^\circ = -22 \text{ кДж}$$

Из хромовых кислот большее значение имеют хромовая $H_2CrO_4$ и дихромовая $H_2Cr_2O_7$ кислоты. Им соответствуют соли: хроматы и дихроматы.

Хроматы $M_2^{+}CrO_4$ получают окислением соединений $Cr^{+3}$ в щелочных растворах хлором и бромом (гипохлоритами, гипобромитами), $H_2O_2$ и другими окислителями, нейтрализацией растворов $CrO_3$, сплавлением соединений $Cr^{+3}$ с окислительно-щелочными смесями, например $KNO_3 + K_2CO_3$, $KClO_3 + KOH$ и по аналогичным реакциям в растворах:

$$2K_3[(Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

При подкислении водных растворов хроматов образуются дихроматы, в концентрированных растворах – полихроматы. В растворе между хромат- и дихромат-ионами имеется равновесие, которое может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих мало растворимые в воде хроматы (Ba, Pb) или дихроматы (Ag), а также под действием кислот и оснований:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

С уменьшением pH равновесие смещается вправо (в присутствии HCl образуются ионы $CrO_3Cl^-$). Таким образом, хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной средах (желтая окраска), а дихроматы – в кислой среде (оранжевая окраска). Кислые соли $M^+HCrO_4$ неизвестны (при соответствующих реакциях получаются дихроматы). В растворе хроматы имеют щелочную реакцию, а дихроматы – кислую:

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-$$
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

При подкислении концентрированных растворов дихроматов ионы $Cr_2O_7^{2-}$ переходят в $(Cr_3O_{10})^{2-}$ и $(Cr_4O_{13})^{2-}$, что сопровождается появлением красной окраски:

$$M_2^{+}Cr_2O_7 + nCrO_3 \longrightarrow M_2^{+}Cr_{2+n}O_{7+3n} \quad (n = 1,\ 2)$$

Из растворов могут быть выделены трихроматы $M_2^{+}Cr_3O_{10}$ и тетрахроматы $M_2^{+}Cr_4O_{13}$. При действии воды три- и тетрахроматы разлагаются на $H_2Cr_2O_7$ и соответствующий дихромат.

Хроматы и дихроматы при сильном нагревании разлагаются с образованием $Cr_2O_3$ и хроматов(III). Дихроматы калия и натрия $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ служат исходными продуктами для получения различных соединений хрома. Как правило, дихроматы растворяются в воде лучше хроматов.

Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Они окисляют $I^-$, $H_2S$, $SO_2$, $Fe^{2+}$ и другие восстановители.

Дихромат калия проявляет сильные окислительные свойства в кислой среде:

$$Cr_2O_7^{2-}(р) + 14H^+(р) + 6e^- = 2Cr^{3+}(р) + 7H_2O(ж);\ \Delta G^\circ = -781\ кДж$$

В результате этой реакции окраска раствора переходит из оранжевой в зеленую. Хроматы в щелочной среде – менее энергичные окислители, чем дихроматы в кислой среде:

$$CrO_4^{2-}(р) + 2H_2O(ж) + 3e^- = CrO_2^-(р) + 4OH^-(р);\ \Delta G^\circ = 43\ кДж$$

Взаимодействие ионов $Cl^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$ не является окислительно-восстановительным процессом. При смешивании на холоду концентрированных растворов $K_2Cr_2O_7$ и HCl выделяются крупные игольчатые оранжевые кристаллы хлорхромата калия:

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \longrightarrow 2KCrO_3Cl + H_2O$$

При нагревании смеси $K_2Cr_2O_7$ и HCl выделяется диоксид-дихлорид хрома:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl \xrightarrow{t} 2KCl + 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$

Молибденовая и вольфрамовая кислоты $H_2MoO_4$ и $H_2WO_4$ образуются при



подкислении растворов молибдатов и вольфраматов (при комнатной температуре выделяются осадки $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ и $H_2WO_4 \cdot H_2O$).

При действии щелочей на $H_2MoO_4$($H_2WO_4$) или при сплавлении $MoO_3$($WO_3$) со щелочами в зависимости от соотношения количеств реагентов образуются молибдаты (вольфраматы) и изополимолибдаты (изополивольфраматы):

$$MoO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$$
$$3MoO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2Mo_3O_{10} + H_2O$$

Изополисоединения $Mo^{+6}$ имеют различный состав, например известны $M_2^{+}Mo_nO_{3n+1}$ ($n = 2,\ 3,\ 4$), $M_6Mo_nO_{3n+3}$ ($n = 6,\ 7$), $M_2^{+}Mo_8O_{26}$. Еще более разнообразные изополисоединения образует $W^{+6}$. Таким образом, тенденция к полимеризации от хрома к вольфраму возрастает. Различные изополисоединения, например содержащие анионы $(H_nMo_6O_{21})^{(6-n)-}$ ($n = 0,\ 1,\ 2,\ 3$), $(HW_6O_{21})^{5-}$, получаются также при добавлении к растворам $M_2^{+}MoO_4$ ($M_2^{+}WO_4$) кислот; состав изополисоединений зависит от условий (температура, концентрация, pH, длительность взаимодействия). Строение некоторых изополианионов показано на рис. 3.90.

В результате частичного восстановления вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, например водородом при нагревании, образуются так называемые вольфрамовые бронзы $Na_xWO_3$, $0,3 < x < 0,9$. Это нестехиометрические соединения; в них один валентный электрон атома вольфрама делокализуется в решетке подобно электрону в металлах. Поэтому эти соединения обладают металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, т. е. свойствами, типичными для металлов.

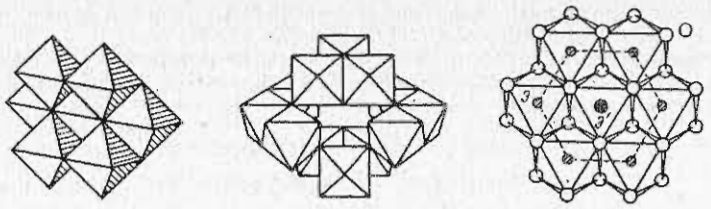
Для молибдена и вольфрама характерно образование гетерополикислот, т. е. поликислот, содержащих в анионе, кроме кислорода и молибдена или вольфрама, еще другой элемент, которым может быть P, Si, B, Te и др. По меньшей мере 35 элементов могут входить в состав гетерополисоединений в качестве гетероатомов. Гетерополисоединения образуются при подкислении смеси двух или нескольких простых солей, например $Na_2MoO_4$ и $Na_2SiO_3$, или при смешении соответствующих кислот. В качестве примера укажем реакцию образования соединений, содержащих 12 атомов Mo или W в молекуле 12-гетерополисоединений:

$$12Na_2ЭO_4 + Na_2SiO_3 + 22HNO_3 \longrightarrow Na_4[SiЭ_{12}O_{40}] + 22NaNO_3 + 11H_2O$$

Известны гетерополисоединения, содержащие 12, 11, 9, 6, 5 атомов Mo или W и др. Примером может служить $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$. Применяемая для обнаружения фосфорной кислоты и ее солей «молибденовая жидкость», содержащая молибдат аммония и $HNO_3$, образует с $PO_4^{3-}$ ярко-желтый осадок $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$. Наиболее многочисленны и устойчивы 6- и 12-гетерополисоединения молибдена и 12-гетерополисоединения вольфрама; 6-гетерополисоединения молибдена имеют кольцевую структуру (рис. 3.90*в*).

Для Cr, Mo, W в степени окисления +6, +5 и +4 характерно образование пероксосоединений.

Известен пероксид $CrO_5$, имеющий строение $CrO(O_2)_2$. Это малоустойчивое соединение темно-синего цвета, существующее в растворах. Оно получается при обработке растворов хроматов или дихроматов диэтиловым эфиром и смесью $H_2O_2$ и $H_2SO_4$. Эфиром экстрагируют хорошо растворимый в нем пероксид $CrO_5$ (эфирный слой принимает ярко-синюю окраску). Этой реакцией пользуются для обнаружения весьма малых количеств хрома (если хром находится в виде $Cr^{+3}$, его надо предварительно окислить в щелочной среде с помощью $H_2O_2$). Из растворов $CrO_5$ в эфире, пиридине и других растворителях можно выделить аддукты $CrO_5 \cdot L$, где L – молекула эфира или другого донора электронной пары. При действии 30%-го пероксида водорода $H_2O_2$ на концентрированный раствор $K_2Cr_2O_7$ при 0 °C может быть выделен пероксохромат $K[Cr(O_2)_2O(OH)] \cdot H_2O$. Действием $H_2O_2$ на щелочные растворы хроматов полу-



*а* *б* *в*

Рис. 3.90. Структура некоторых изо- и гетерополианионов, построенных из октаэдрических групп $MoO_6$ и $WO_6$:

*а* – анион парамолибдата $(Mo_7O_{24})^{6-}$, центральный октаэдр окружен 6 другими и имеет с ними общие ребра; *б* – группа $W_{12}O_{42}$ в анионе додекавольфрамата $M_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot nH_2O$, которая представляет собой соединенные вершинами 4 группы, каждая состоит из трех октаэдров $WO_6$, соединенных ребрами; *в* – группы $Э'Э_6O_{24}$ ($Э = Mo^{+6}$, $Э = Te^{+6}$, $Co^{+3}$, $Cr^{+3}$ и др.), октаэдр $Э'O_6$ находится в центре плоского кольца, образованного из 6 октаэдров $ЭO_6$, соединенных ребрами

чают $M_3[Cr(O_2)_4]$ ($M = Na, K, NH_4$). Строение аниона $(CrO_8)^{2-}$ показано на рис. 3.89*б*.

При смешивании охлажденных концентрированных растворов молибдата $Na_2MoO_4$ и $H_2O_2$ образуется красный пероксомолибдат $Na_2[Mo(O_2)_2O_4]$, который можно осадить из раствора добавлением этанола (эта соль в спирте мало растворима). При комнатной температуре $Na_2MoO_8$ медленно отщепляет кислород, превращаясь в желтый пероксомолибдат $Na_2[Mo(O_2)O_4]$. Получена пероксокислота $H_2MoO_5 \cdot 1{,}5H_2O$. Известны пероксовольфраматы $M_2^+[W(O_2)_4] \cdot nH_2O$ и $M_2^+[W_2O_3(O_2)_4]$.

Известны гексагалогениды $MoF_6$, $WF_6$, $WCl_6$, $WBr_6$. Их получают взаимодействием молибдена или вольфрама с избытком галогена. Получены также оксогалогениды $MoOГ_4$ ($Г = F, Cl$), $WOГ_4$ ($Г = F, Cl, Br$), $CrO_2Г_2$, $MoO_2Г_2$. Оксогалогениды $CrO_2Г_2$ получают по реакциям:

$$PbCrO_4 + CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CrO_2F_2 + PbSO_4 + CaSO_4 + 2H_2O$$

$$CrO_3 + 2HГ \longrightarrow CrO_2Г_2 + H_2O \quad (Г = F, Cl)$$

Сульфиды $MoS_3$ и $WS_3$ получают с помощью реакций:

$$M_2^+ЭO_4 + 4H_2S \longrightarrow M_2^+ЭS_4 + 4H_2O$$

$$M_2^+ЭS_4 + 2HCl \longrightarrow ЭS_3 + 2MCl + H_2S$$

При нагревании трисульфиды $ЭS_3$ легко отщепляют серу, превращаясь в дисульфиды $ЭS_2$.

**6. Примечание.** Хром вводят как легирующую добавку в различные сорта стали (инструментальные, жаростойкие и др.). Из хромсодержащих сталей изготавливают, в частности, лопатки газовых турбин и детали реактивных двигателей. Сталь, содержащая 13% Cr, является нержавеющей. При меньшем содержании хрома сталь приобретает высокую твердость и прочность. Хром входит в состав многих жаростойких сплавов, в том числе нихрома (80% Ni, 20% Cr), который обычно применяется в электронагревательных приборах (он выдерживает длительное нагревание до 1100 °C). Сплав, содержащий 30% Cr, 5% Al, 0,5% Si (остальное Fe), устойчив на воздухе до 1300 °C. Широко используется хромирование различных изделий.



Молибден и вольфрам также применяют в качестве легирующих добавок к сталям. Стали, содержащие Mo и W, сохраняют прочность при высокой температуре.

Молибден – незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавок и впаивается в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым стеклом»). В электровакуумных приборах используют также вольфрам. Значительная часть добываемого вольфрама идет на изготовление нитей в лампах накаливания.

Молибден и вольфрам используют в лабораторных приборах для создания высоких температур. Трубчатые печи с молибденовой обмоткой, помещенной в защитную атмосферу ($H_2$ или пар $CH_3OH$), длительное время могут поддерживать температуру 1400 °C, печь с вольфрамовым нагревателем, находящимся в вакууме, развивает температуру до ≈2500 °C.

Карбиды WC и MoC очень тверды, их частицы находятся в инструментальных сталях, содержащих вольфрам и молибден. Из этих сталей изготавливают резцы, сверла и др.

Все большее практическое значение приобретают различные композиционные материалы, содержащие Cr, Mo, W, в том числе керметы (керамика + металл), например материал, содержащий 72% Cr и 28% $Al_2O_3$.

Широко используют соединения Cr, Mo, W. Дихромат калия часто применяют в качестве окислителя в органических синтезах. Дихромат натрия используют как протраву при крашении, хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – как дубитель кожи, соли $Cr^{+2}$ – восстановители в кубовом крашении. Соединения $Cr_2O_3$, $PbCrO_4$, $Pb_2(OH)_2CrO_4$, $ZnCrO_4$ и вольфрамовые бронзы служат пигментами лаков и красок. Оксид $Cr_2O_3$ применяют как абразив. Для мытья посуды в лаборатории используют хромовую смесь, состоящую из $K_2Cr_2O_7$ и $H_2SO_4$.

Многие соединения Cr, Mo, W служат катализаторами, $MoS_2$ – важный полупроводниковый материал (применяется, в частности, для изготовления термоэлементов с высоким кпд), кроме того, его используют как твердую смазку движущихся электрических контактов, а также деталей, работающих при повышенной температуре.

*Дополнение*

$w = 0$

Металлические Cr, Mo, W – реш. α-Fe, $d(Cr-Cr) = 254$ пм, $d(Mo-Mo) = 280$ пм, $d(W-W) = 281$ пм.

Карбонилы. $Cr(CO)_6$ – бесцветный, молекула окт., $d(Cr-Cr) = 192$ пм, $d(C-O) = 116$ пм, возг. при 147 °C; $Mo(CO)_6$(к) и $W(CO)_6$(к) – бесцветные, молекулы окт., $d(Mo-C) = 213$ пм, $d(W-C) = 230$ пм, $d(C-O) = 115$ пм.

Трифторофосфиновые комплексы. $Cr(PF_3)_6$(к), $Mo(PF_3)_6$ и $W(PF_3)_6$ – бесцветные, возгоняются.

Сэндвич $Cr(C_6H_6)_2$ – коричневый, т. пл. 284 °C, $d(Cr-C) = 214$ пм; $Cr(CO)_3(C_6H_6)$ – полусэндвич (рис. 3.91). Нитрозил хрома $Cr(NO)_4$(к) – темно-коричневый.

Карбонильные комплексы. $[Cr(CO)_3(NH_3)_3]$(к), $[Cr(CO)_5NH_3]$(к), $M^+[Cr(CO)_5Г]$(к) ($Г = Cl - I$), $Na_2[Cr(CO)_5]$(к), $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$(к) – анион представляет собой два окт. с общим ребром. Все имеют желтую окраску.

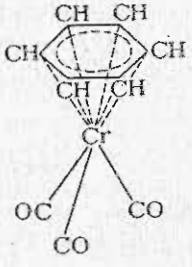



Рис. 3.91. Строение молекулы $Cr(CO)_3(C_6H_6)$

Нитриды. $Cr_2N$ – т. пл. 1650 °C; CrN – т.пл. 1500 °C.

Карбиды. $Cr_{23}C_6$ (≈ $Cr_4C$) – т. пл. 1900 °C (с разл.); $Cr_7C_3$ – т. пл. 1680 °C; $Cr_3C_2$ – т. пл. 1520 °C, CrC(к); $Mo_2C$ – т. пл. 2690 °C, WC – т. пл. 2600 °C (с разл.); $W_2C$ – т. пл. 2700 °C; все карбиды очень твердые, кислотоупорные, устойчивы к окислению.

**w = +2**

CrO(к) – черный, при 700 °C разл. на Cr и $Cr_2O_3$; $Cr(OH)_2$ – желтый.

Галогениды. $CrF_2$ – серый, т.пл. 1100 °C; не раств. в $H_2O$; $CrCl_2$ – бесцветный, т.пл. 824 °C; $CrBr_2$ – бесцветный, т.пл. 842 °C; $CrBr_2 \cdot 6H_2O$ (к); $CrI_2$ – красный, т.пл. 795 °C.

Перхлорат $Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к) – синий;

CrS(к) – черный, не раств. в $H_2O$; $M_4[Cr(CN)_6]$(к) – синий, $Cr(C_5H_5)_2$ – красный, т.пл. 173 °C.

**w = +3**

Оксиды и гидроксиды. $Cr_2O_3$ – темно-зеленый, реш. корунда, т.пл. 2275 °C (под давлением); CrO(OH)(к) – зеленый, реш. $CdI_2$; $Cr(OH)_3$(к) – реш. $Al(OH)_3$; $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ – серо-голубой, аморфный; $Mo(OH)_3$ – черный.

Галогениды. $CrF_3$ – зеленый, возг. при 1200 °C; $CrF_3 \cdot nH_2O$ ($n$ = 3; 6); $CrCl_3$ – фиолетовый, т.пл. 1150 °C; $CrCl_3 \cdot 6H_2O$(к); $CrBr_3$ (к) – темно-зеленый; $CrBr_3 \cdot 6H_2O$(к); $CrI_3$ (к) – черный; $CrI_3 \cdot 9H_2O$(к).

Соли хрома(III). $Cr_2(SO_4)_3$(к) – светло-розовый; $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$(к) – фиолетовый; квасцы $MCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$(к), M = Na – Cs, $NH_4$, Tl – фиолетовые; $Cr(NO_3)_3$ – зеленый порошок, разл. при 60 °C; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(к) – фиолетовый; $Cr(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$(к) – сине-фиолетовый.

$Cr_2S_3$(к) – черный, не раств. в $H_2O$, подобно $Al_2S_3$ не выпадает из водных растворов, содержащих $Cr^{3+}$ и $S^{2-}$, но в отличие от $Al_2S_3$ не реагирует с $H_2O$.

Комплексы хрома(III). $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$(к) обладает плеохроизмом (в зависимости от направления луча кажется красным или сине-зеленым), имеется два оптических изомера данного соединения; $K_3[Cr(CN)_6]$(к) – желтый, разл. при 150 °C; $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$(к) – красно-фиолетовый, *транс*-$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$(к) – красный (соль Рейнеке).

Комплексы молибдена(III). $K_2[Mo(CN)_5]$(к) – красный; $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$(к) – черный.

**w = +4**

Оксиды и гидроксиды. $CrO_2$(к) – черный, реш. рутила, разл. при 450 °C, обладает металлической проводимостью, ферромагнетик; $MoO_2$(к) – коричневый; $MoO(OH)_2$ – зеленый; $WO_2$(к) – коричневый, т.пл. ≈ 1270 °C, т.кип. ≈ 1700 °C.

$MoS_2$ – т.пл. ≈ 2100 °C, серый, графитоподобный.

Хроматы(IV). $Na_4CrO_4$(к) – зеленый; $M^{2+}CrO_3$(к); $M_2^{2+}CrO_4$(к) – темно-синие; $Ba_3CrO_5$(к) – зеленый. $CrF_4$ – темно-зеленый, т.пл. ≈ 200 °C.

Цианидные комплексы. $K_4[Э(CN)_8] \cdot 2H_2O$(к), (Э = Mo, W) – желтые, анион – додекаэдр (в реш.) и антипризма (в растворе), $d$(Mo – C) = 216 пм.

**w = +5**

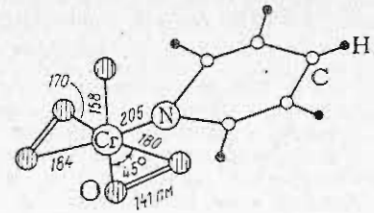
$CrF_5$ – малиновый, т.пл. 30 °C.

Хроматы(V). $M_3^{3+}CrO_4$(к) – зеленые; $M_3^{3+}(CrO_4)_2$(к) (M = Ca, Ba) – черные, анион – тетраэдр, $d$(Cr – O) = 167 пм.

**w = +6**



Рис. 3.92. Строение молекулы $CrO_5 \cdot C_5H_5N$




Оксиды. $CrO_3$ – темно-красный, т.пл. 197 °C, реш. состоит из цепей тетраэдров $[CrO_4]$, $d$(Cr – O) = 160 пм (концевое) и 175 пм (мостиковое), ∠CrOCr = 143 °; $MoO_3$ – светло-зеленый, при нагревании становится желтым, т.пл. 795 °C, т.кип. 1155 °C; $WO_3$(к) – желтый, т.пл. 1473 °C, т. кип. 1750 °C.

Кислоты. $H_2MoO_4$ – бесцветная, выделяется из горячих растворов, разл. при 115 °C, реш. состоит из цепей октаэдров, содержащих $MoO_4$ и $H_2O$, $d$(Mo – O) = 169–228 пм, $d$(Mo – $OH_2$) = 235 пм; $H_2MoO_4 \cdot H_2O$(к) – желтая, разл. при 70 °C, реш. состоит из слоев октаэдров $[MoO_6]$ и ионов $H_3O^+$; $H_2WO_4$(к) – желтая, разл. при 100 °C; кристаллогидрат $H_2WO_4 \cdot H_2O$ – белый, образуется при 20 °C.

Хроматы(к). Растворимые в воде: $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$; $Na_2CrO_4$ – т.пл. 792 °C; $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ – т.пл. 20 °C; $K_2CrO_4$ – т.пл. 975 °C; $(NH_4)_2CrO_4$ разл. при 200 °C. Мало растворимые в воде: $BaCrO_4$, $PbCrO_4 \cdot H_2O$, $Ag_2CrO_4$.

Дихроматы(к). $Li_2Cr_2O_7$; $Na_2Cr_2O_7$ – т.пл. 320 °C, разл. при 400 °C; $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$; $K_2Cr_2O_7$ – т.пл. 398 °C, разл. при $t$ > 500 °C; $(NH_4)_2Cr_2O_7$ при 200 °C бурно разл. на $Cr_2O_3$, $N_2$ и $H_2O$.

Трихроматы. $M_2Cr_3O_{10}$(к) (M = $NH_4$, K – Cs) – красные, $K_2Cr_3O_{10}$ при 243 °C разл. на $K_2CrO_7$ и $CrO_3$.

Тетрахроматы. $M_2Cr_4O_{13}$(к) (M = K – Cs) – коричневые; $K_2Cr_4O_{13}$ при 210 °C разл. на $K_2Cr_2O_7$ и $CrO_3$.

Оксогалогениды. $CrO_2F_2$ – красно-фиолетовый, т.пл. 30 °C, медленно полимеризуется, превращаясь в серый $(CrO_2F_2)_n$; $CrO_2Cl_2$ – красный, т.пл. –97 °C, т.кип. 117 °C, молекулы – искаженные тетраэдры, $d$(Cr – O) = 157 пм, $d$(Cr – Г) = 174 пм (F) и 212 пм (Cl), ∠OCrO = 105°, ∠ГCrГ = 119° (F) и 113° (Cl).

Оксофторид $CrOF_4$ – красный, т.пл. 55 °C.

Аддукты пероксида хрома(VI). $CrO_5 \cdot L$(к) [L = $(CH_3)_2O$ (взрывается при 30 °C), Py (стабилен)] – синие (рис. 3.92).

Пероксохроматы: $M[Cr(O_2)_2O(OH)] \cdot H_2O$(к) (M = K, $NH_4$, Tl) – сине-фиолетовые, медленно разл. при 20 °C; $M_3[Cr(O_2)_4]$(к) (M = Na, K, $NH_4$) – красно-коричневые, разл. при $t$ > 100 °C.

## 8.5. ПОДГРУППА VIIБ (МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для марганца характерны степени окисления: +2 (соли $Mn^{2+}$, в частности, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$), +4 (диоксид марганца $MnO_2$), +6 [соли марганцовой(VI) кислоты $H_2MnO_4$ – манганаты, в частности, $Na_2MnO_4$ и $K_2MnO_4$), +7 [соли марганцовой(VII) кислоты $HMnO_4$ – перманганаты, например $KMnO_4$].

Для технеция и рения характерна степень окисления +7 (технециевая кислота $HTcO_4$ и ее соли пертехнаты; рениевая кислота $HReO_4$ и ее соли перренаты).

**2. Природные ресурсы.** В природе встречаются только марганец и рений (в виде соединений). Технеций – радиоактивный элемент, его получают искусственно с помощью ядерных превращений. Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}$%, рения $7 \cdot 10^{-8}$%. Важнейшее природное соединение марганца – пиролюзит $MnO_2$. Рений – один из наиболее редких и рассеянных элементов. Он содержится в виде примесей в рудах различных металлов, в частности, в молибдените $MoS_2$.

3. Получение. Марганец получают восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (в виде силикомарганца), реже – алюминием:

$$MnO_2 + 2C \xrightarrow{t} Mn + 2CO$$

Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то образуется сплав марганца с железом – ферромарганец. Поскольку марганец в основном используют как добавку в различных сортах стали, то обычно выплавляют не чистый Mn, а ферромарганец. Марганец получают также электролизом водного раствора $MnSO_4$. Небольшое количество металлического марганца в лаборатории легко приготовить алюмотермическим методом:

$$3Mn_3O_4 + 8Al \longrightarrow 9Mn + 4Al_2O_3;\ \Delta H^\circ = -2519\ кДж$$

Рений выделяют из отходов переработки руд молибдена и других металлов, причем вследствие очень малого содержания Re предварительно проводят концентрирование. Для получения чистого рения применяют реакцию восстановления водородом перрената калия (можно использовать $NH_4ReO_4$ или $Re_2O_7$):

$$2KReO_4 + 7H_2 \xrightarrow{400\ ^\circ C} 2KOH + 2Re + 6H_2O$$

Рений выделяется в виде мелкого пирофорного порошка, который отделяют от KOH промыванием водой. Компактный металл получают методами порошковой металлургии.

Изотоп $^{99}Tc$ (период полураспада $2 \cdot 10^5$ лет) – один из образующихся в наибольшем количестве продуктов деления урана (6,2% от общей массы осколков деления). Он может быть выделен из отработавшего в ядерном реакторе урана (для этого уран растворяют в $HNO_3$ и обрабатывают раствор сероводородом, при этом выпадает осадок $Tc_2S_7$).

4. Свойства. Марганец, технеций, рений – серебристо-белые, твердые, тугоплавкие металлы (рений по тугоплавкости уступает только вольфраму). Получаемый обычными способами марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать. Некоторые свойства Mn, Tc и Re указаны в табл. 3.10.

Внешние электронные уровни атомов имеют строение: Mn $3d^5 4s^2$, Tc $4d^5 5s^2$, Re $4f^{14} 5d^5 6s^2$. Благодаря наличию семи валентных электронов данные элементы способны проявлять разнообразные степени окисления от 0 до +7.

Для элементов подгруппы VIIБ, как и других побочных подгрупп, при переходе от Mn к Re увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления элементов и усиливается тенденция к образованию кислотных оксидов и кислот. Так, $Mn_2O_7$ взрывается от малейшего прикосновения, а $Re_2O_7$ образуется при нагревании рения на воздухе; $HMnO_4$ является очень сильным окислителем, а $HReO_4$ – слабый окислитель.

Марганец сохраняет устойчивость при нагревании на воздухе благодаря образованию защитной пленки $Mn_2O_3$. При нагревании же технеция и рения в присутствии кислорода образуются летучие оксиды $Tc_2O_7$ и $Re_2O_7$, которые не защищают металл от дальнейшего окисления. С водой в интервале 0–100 °C эти металлы практически не реагируют.

Марганец медленно реагирует с кислотами с выделением водорода и образованием соли $Mn^{+2}$. Технеций и рений переводятся в раствор с помощью $HNO_3$ и $H_2O_2$ с получением кислот соответственно $HTeO_4$ и $HReO_4$.

*Таблица 3.10. Некоторые свойства марганца, технеция, рения*

| Металл | Т.пл., °C | Т.кип., °C | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Mn | 1245 | 2120 | 7,4 | −1,179 ($Mn^{2+}/Mn$) |
| Tc | 2200 | 4600 | 11,5 | 0,47 ($TcO_4^-/Tc$) |
| Re | 3180 | 5640 | 21,0 | 0,37 ($ReO_4^-/Re$) |



При нагревании Mn, Te и Re энергично взаимодействуют с галогенами, причем с фтором и хлором марганец образуют $MnF_3$ и $MnF_4$, $MnCl_2$, а рений дает $ReF_6$ и $ReCl_5$. Эти галогениды так же, как и кислородные соединения, характеризуют стабилизацию высоких степеней окисления при переходе от Mn к Re.

Для $Mn^{+2}$ менее характерно комплексообразование, чем для других $d$-элементов. Это связано с электронной конфигурацией $d^5$ иона $Mn^{2+}$. В высокоспиновом комплексе электроны заполняют по одному все $d$-орбитали




В результате на орбиталях содержатся $d$-электроны как с высокой, так и с низкой энергией; суммарный выигрыш энергии, обусловленный действием поля лигандов, равен нулю.

В водных растворах ионы $Mn^{2+}$ образуют октаэдрический аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, межатомное расстояние $d(Mn - OH_2) = 218$ пм. Такая же группа содержится в большинстве богатых водой кристаллогидратов солей $Mn^{2+}[Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и др.]. При действии избытка водного аммиака на растворы солей $Mn^{2+}$ осаждается гидроксид $Mn(OH)_2$, амминокомплексы не образуются. При действии цианидов на соли $Mn^{2+}$ образуются комплексы, содержащие ионы $[Mn(CN)_6]^{4-}$, которые легко окисляются на воздухе. Как обычно, комплексообразование стабилизирует неустойчивые в водном растворе состояния окисления. Так, могут быть получены в кристаллическом состоянии галогеноманганаты $M_2^I[Mn^{+3}F_5]$, $M_2^I[Mn^{+3}Cl_5]$ (красные), $M_2^I[Mn^{+4}F_6]$ (желтые), $M_2^I[Mn^{+4}Cl_6]$ (красные). Ионы $[MnI_6]^{2-}$ имеют октаэдрическое строение, кристаллическая решетка $K_2[MnCl_6]$ такая же, как у $K_2[PtCl_6]$, $d(Mn - Cl) = 227$ пм.

На примере марганца очень хорошо видна зависимость кислотно-основных свойств соединений от степени окисления образующего их элемента: $Mn(OH)_2$ – основание средней силы, $Mn(OH)_4$ (точнее, $MnO_2 \cdot xH_2O$) – очень слабое основание, $HMnO_4$ – сильная кислота.

5. Соединения. Марганец, технеций и рений с водородом химически не взаимодействуют.

Оксиды марганца получают по следующим реакциям:

$$MnCO_3 \xrightarrow{t} MnO + CO_2$$

(прокаливание $MnCO_3$ следует проводить в инертной атмосфере, иначе образующийся MnO окисляется)

$$4MnO_2 \xrightarrow{530\ ^\circ C} 2Mn_2O_3 + O_2$$

$$6Mn_2O_3 \xrightarrow{940\ ^\circ C} 4Mn_3O_4 + O_2$$

$$3Mn_2O_3 + H_2 \xrightarrow{230\ ^\circ C} 2Mn_3O_4 + H_2O$$

$$MnO_4^-(p) \xrightarrow{\text{восстановление}} MnO_2 \cdot xH_2O$$

$$2KMnO_4 + H_2SO_4(конц.) \longrightarrow 2HMnO_4 \cdot K_2SO_4$$

$$\downarrow$$

$$Mn_2O_7 + H_2O$$

За исключением $Mn_2O_7$, оксиды марганца – твердые вещества. Это нестехиометрические соединения (кроме $Mn_2O_7$), и приведенные формулы только приблизительно выражают их состав: $[Mn_3O_4$ – двойной оксид, имеет строение $Mn_2^{+2}(Mn^{+4}O_4)$. Все они полупроводники. Оксиды марганца(III) и (IV) – довольно сильные окислители.

Высший оксид марганца(VII) $Mn_2O_7$ – зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Взрывается даже при слабом ударе и нагревании, разлагаясь на $Mn_2O_3$ и $O_2$; при медленном разложении образуется $MnO_2$. Очень сильный окислитель. Вата, смоченная метиловым или этиловым спиртом, загорается при соприкосновении со смесью $KMnO_4 + H_2SO_4$ (конц.), в которой образуется $Mn_2O_7$.

Оксиды $Tc_2O_7$ и $Re_2O_7$ получают нагреванием порошкообразных металлов в присутствии кислорода. В отличие от $Mn_2O_7$, оксиды $Tc_2O_7$ и $Re_2O_7$ – стойкие соединения и слабые окислители (для реакций разложения $Mn_2O_7$ и $Re_2O_7$ на $ЭO_2$ и $O_2$ $\Delta H^\circ$ равно соответственно −316 и +369 кДж/моль). Оксид $Re_2O_7$ гигроскопичен, при поглощении влаги образуется раствор рениевой кислоты $HReO_4$.

Гидроксид $Mn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей $Mn^{2+}$. Это основание средней силы, немного растворимое в воде ($ПР \approx 10^{-13}$). Поэтому реакция

$$Mn^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O) \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

обратима и раствор $NH_3 + NH_4Cl$ не осаждает $Mn(OH)_2$ [аналогично не образуется осадок $Mg(OH)_2$ при действии раствора $NH_3 + NH_4Cl$ на соли $Mg^{2+}$]. При нагревании с концентрированными растворами щелочей $Mn(OH)_2$ образует красные гидроксоманганаты(II). В отличие от гидратированного иона $Mn^{2+}$ в гидроксиде марганец легко окисляется кислородом:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Mn(OH)_4$$

Формула гидроксида марганца(IV) $Mn(OH)_4$ условна, получающееся вещество (бурая окраска) имеет переменный состав, который более точно можно выразить $MnO_2 \cdot xH_2O$. Относительная стабильность $MnO_2$ обусловлена конфигурацией $d^3$ иона $Mn^{4+}$ [аналогично стабильности $Cr^{3+}(d^3)$]. Гидратированный и безводный диоксид марганца $MnO_2$ – окислитель, конечным продуктом реакции с его участием обычно являются соединения $Mn^{+2}$.

Практическое применение находят многие соли $Mn^{+2}$.

Безводный хлорид марганца(II) $MnCl_2$ получают по реакции:

$$MnO + 2HCl(г) \xrightarrow{t} MnCl_2 + H_2O(г)$$

Аналогично могут быть синтезированы другие галогениды $Mn^{+2}$. Все они растворяются в воде (фторид малорастворим) и образуют кристаллогидраты. Нагреванием кристаллогидратов нельзя получить чистые безводные галогениды, так как при этом происходит гидролиз и образуются гидроксогалогениды.

Сульфат $MnSO_4$ получают при нагревании $MnO_2$ с конц. $H_2SO_4$:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Раньше эту реакцию применяли как лабораторный метод получения кислорода. На практике обычно используют кристаллогидрат $MnSO_4 \cdot 4H_2O$; он, как и все гидратированные соли $Mn^{2+}$, имеет светло-розовую окраску. Разбавленные растворы солей $Mn^{2+}$ бесцветны. При добавлении к этим растворам $NaHCO_3$ выпадает белый осадок карбоната $MnCO_3$. Это соединение удобно использовать для приготовления других солей $Mn^{2+}$ действием соответствующих кислот:

$$MnCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

При выпаривании полученного раствора кристаллизуется $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Безводный нитрат $Mn(NO_3)_2$ нельзя получить удалением воды из кристаллогидрата. Обычно его синтезируют в среде жидкого $N_2O_4$, например по реакции:

$$Mn_2(CO)_{10} + 4N_2O_4 \longrightarrow 2Mn(NO_3)_2\downarrow + 4NO + 10CO$$

Соединения $Mn^{+3}$, $Mn^{+4}$ и $Mn^{+5}$ в водных растворах обычно неустойчивы и не имеют большого практического значения (за исключением $MnO_2$).



Состояниям $Mn^{+6}$ и $Mn^{+7}$ соответствуют нестойкие кислоты $H_2MnO_4$ и $HMnO_4$, которые при получении (действием конц. $H_2SO_4$ на их соли) мгновенно разлагаются:

$$2H_2MnO_4 \longrightarrow 2MnO_2 + 2H_2O + O_2$$
$$2HMnO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + H_2O$$

Марганцовая кислота $HMnO_4$ может существовать в подкисленном водном растворе, а $H_2MnO_4$ в растворе сразу же диспропорционирует:

$$3H_2MnO_4 \longrightarrow MnO_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

Соли $H_2MnO_4$ – манганаты(VI) – получают сплавлением $MnO_2$ со щелочью в присутствии кислорода или других окислителей:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$
$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 \longrightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

Манганаты(VI) – соединения ярко-зеленого цвета. Устойчивы только в щелочной среде, в нейтральном и кислом растворе диспропорционируют:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$$

При действии сильных окислителей манганаты(VI) превращаются в перманганаты. Например, реакция с хлором (в щелочной среде) протекает по уравнению:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$$

В промышленности перманганат калия получают электрохимическим окислением манганата:

$$MnO_4^{2-} - e^- \longrightarrow MnO_4^-$$

Используют также электрохимическое окисление ферромарганца в щелочной среде (KOH). Из ферромарганца изготавливают аноды. При окислении на аноде образуются $KMnO_4$ и нерастворимый оксид $Fe(OH)_3$, который отделяют.

Перманганаты в кристаллическом состоянии – черные вещества, их растворы имеют красно-фиолетовую окраску, причем уже ничтожные концентрации ионов $MnO_4^-$ дают заметную окраску. Поскольку при восстановлении $MnO_4^-$ в кислой среде интенсивно красно-фиолетовый раствор становится бесцветным, перманганат калия широко используют в количественном анализе для определения восстановителей титрованием (метод перманганатометрии). Конечную точку титрования отмечают по установлению неисчезающей окраски $KMnO_4$, таким образом, индикатором в данном случае является сам титрант. В аналитической химии используют также реакции окисления $Mn^{2+}$ в растворе до $MnO_4^-$:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \xrightarrow{t} 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{t} 2HMnO_4 + 10NH_4HSO_4 + 4HNO_3$$

Вторая реакция идет быстрее в присутствии катализатора – ионов $Ag^+$. С помощью данных реакций обнаруживают $Mn^{2+}$.

Перманганат калия – сильный окислитель, в зависимости от pH среды образуются различные продукты его восстановления (см. разд. 4.9). При нагревании $KMnO_4$ разлагается:

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Технециевая кислота $HTcO_4$ (темно-красные кристаллы) образуется при взаимодействии $Tc_2O_7$ и $H_2O$. При внесении $Re_2O_7$ в воду получается бесцветный раствор рениевой кислоты $HReO_4$; свободную кислоту выделить не удается, при удалении воды из раствора выпадает $Re_2O_7$. Раствор $HReO_4$ можно приготовить также, действуя $HNO_3$ на Re. Соли кислоты $HTcO_4$ –

пертехнетаты – и соли кислоты $HReO_4$ – перренаты – бесцветны (если бесцветен катион). Большинство их хорошо растворимо в воде. При нагревании пертехнетаты и перренаты щелочных металлов, в отличие от перманганатов, плавятся (при 500-600 °С), не разлагаясь.

Только для $Tc^{+7}$ и $Re^{+7}$ известны сульфиды состава $Э_2S_7$, которые образуются при действии $H_2S$ на растворы технециевой и рениевой кислот:

$$2HЭO_4 + 7H_2S \longrightarrow Э_2S_7 + 8H_2O$$

Это черные твердые вещества, растворяются в кислотах-окислителях (при этом происходит окисление $S^{-2}$ и образование $HЭO_4$).

**6. Применение.** Наибольшее значение из элементов подгруппы VIIБ имеет марганец. Его применяют в качестве добавки к стали, улучшающей ее свойства. Поскольку марганец обладает большим сродством к сере, чем железо ($\Delta G_f^\circ$ для MnS и FeS соответственно равно −218 и −101 кДж/моль), то при введении ферромарганца в расплавленную сталь растворенная в ней сера связывается в сульфид MnS, который не растворяется в металле и уходит в шлак. Тем самым предотвращается образование при затвердевании стали прослоек между кристаллами из сульфида железа, которые значительно понижают прочность стали и делают ее ломкой, особенно при повышенных температурах. Непрореагировавший с серой марганец остался в стали, что еще более улучшает ее свойства. Кроме серы, марганец связывает растворенный в стали кислород, присутствие которого также нежелательно.

Повышенную стойкость к ударам и истиранию имеет марганцовистая сталь (содержание в ней марганца в зависимости от марки составляет 0,3 – 14%). В технике используют много других сплавов марганца. Из сплавов Гейслера (Al–Mn) изготавливают очень сильные постоянные магниты. Манганин (12% Mn, 3% Ni, 85% Cu) обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими ценными электротехническими свойствами. Благодаря использованию манганиновых сопротивлений в электроизмерительных приборах при определении разности потенциалов $\Delta\varphi$ достигается точность $10^{-4}$% и более высокая. Поскольку экспериментальные методы определения многих физико-химических параметров основаны на измерении $\Delta\varphi$, точность установленных физико-химических констант в значительной степени обусловлена исключительными свойствами манганина.

Диоксид марганца $MnO_2$ широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перманганатометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в частности, содержатся в ускорителях «высыхания» масляной краски (точнее масло, входящее в состав краски, не высыхает, а окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Технеций вследствие заметной радиоактивности и трудности выделения не получил пока большого применения. Его используют, в основном, в научных исследованиях. Имеются сообщения, что пертехнетаты являются очень хорошими ингибиторами коррозии металлов.

Рений довольно широко используют в радиоэлектронике (детали электровакуумных приборов, контакты), а также применяют (в том числе и в виде соединений) в качестве катализаторов.

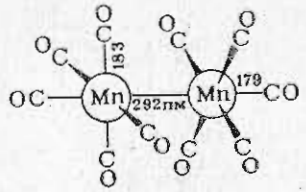
*Дополнение*

$w = 0$

$\alpha$-Mn (устойчив при стандартных условиях) – реш. $\alpha$-Fe, $d$(Mn–Mn) = 260 пм; Tc – реш. Mg, $d$(Tc–Tc) = 273 пм; Re – реш. Mg, $d$(Re–Re) = 276 пм.

Карбонилы и их производные. $[Mn_2(CO)_{10}]$(к) (рис. 3.93) – золотисто-желтый, т. пл. 154 °С; $H[Mn(CO)_5]$(ж) – бесцветный, т. пл. −25 °С, молекула окт., кислота, $K = 10^{-7}$; $M^+[Mn(CO)_5]$ (к) – анион – тригон. бипирамида; $[Mn(CO)_5X]$(к) (X = Cl, Br, I, $NO_3$, SCN);





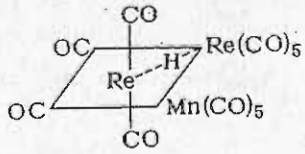




Рис. 3.93. Строение молекулы $[Mn_2(CO)_{10}]$
Рис. 3.94. Строение молекулы $[HRe_2Mn(CO)_{14}]$

$[Mn(CO)_4Г]_2$ – молекула представляет собой два октаэдра с общим ребром; $[Tc_2(CO)_{10}]$ – т. пл. 160 °С; $[Re_2(CO)_{10}]$(к) – бесцветный, устойчив на воздухе, т. пл. 177 °С, структура аналогична $[Mn_2(CO)_{10}]$; $H[Re_2Mn(CO)_{14}]$ (рис. 3.94), $d$(Mn–Re) = 296 пм, $d$(Re–H) = 196 пм. Известно много других карбонильных соединений рения.

Гидридоренаты. $K_2[ReH_9]$(к) – бесцветный, известны $Na_2[ReH_9]$, $Ba[ReH_9]$; ион $[ReH_9]^{2-}$ – трехгранная призма, атомы H находятся на вершинах и в центрах граней, атом Re – в центре призмы, $d$(Re–H) = 168 пм, $\angle$HReH = 94 °. Эти соединения существуют в водном растворе при pH>>7, $[Re(PF_3)_5]_2$ – бесцветный, т. пл. 182 °С; $H[Re(RF_3)_5]$ – т. пл. 43 °С; $K[Re(PF_3)_5]$(к).

Карбиды, фосфиды, нитриды. $Mn_7C_3$(к); $Mn_{23}C_6$(к); $Mn_3C$ – т. пл. 1520 °С; TcC, $TcC_2$ – желтый, т. пл. 2655 °С; $Mn_2P$(к); MnP(к); $Re_2P$(к); ReP(к); $ReP_2$(к); $Mn_4N$(к); $Mn_2N$(к); $Mn_3N_2$(к).

$w = +1$

Гексацианоренат(I) калия $K_5[Re(CN)_6]$(к) – зеленый.

$w = +2$

$MnO_x$ ($x = 1{,}0 \div 1{,}13$) – зеленый, т. пл. 1780 °С, реш. NaCl, полупроводник.

Соли марганца(II). $MnS \cdot xH_2O$(к), ПР = $10^{-15}$, раств. в 0,2 н. HCl; MnS(к) – зеленый, реш. NaCl; $MnSO_4$ – бесцветный, т. пл. 700 °С, разл. при 850 °С, образует кристаллогидраты с 4, 5, 7 $H_2O$; $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к) – красный (соль Туттона), раств. в $H_2O$; $MnF_2$ – розовый, реш. рутила ($TiO_2$), т. пл. 930 °С; $MnF_2 \cdot 4H_2O$(к); $MnCl_2$ – розовый, реш. $CdCl_2$, т. пл. 650 °С, т. кип. 1231 °С; $MnCl_2 \cdot 2H_2O$(к); $MnBr_2$ – розовый, реш. $CdI_2$, т. пл. 698 °С; $MnBr_2 \cdot 4H_2O$(к); $MnI_2$ – розовый, реш. $CdI_2$, т. пл. 638 °С; $MnI_2 \cdot 4H_2O$(к); $M_2MnCl_4$(к) – желто-зеленые. Соли $Mn^{2+}$ – реактивы на озон:

$$MnCl_2 + 3H_2O + O_3 \longrightarrow Mn(OH)_4 + 2HCl + O_2$$

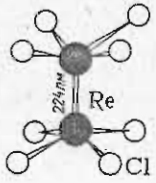
Пропитанная раствором $MnCl_2$ бумага при действии озона чернеет.

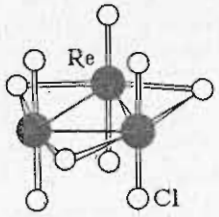
Соли технеция(II) и рения(II). TcS(к) – черный, не раств. в $H_2O$ и в разб. HCl; $ReCl_2 \cdot 4H_2O$(к) – синий; $ReI_2$(к) – черный, ReS(к) – черный.

Сэндвичи. $[Mn(C_5H_5)_2]_2$ – коричневый, т. пл. 173 °С; $[Tc(C_5H_5)_2]_2$ – желтый, т. пл. 155 °С.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. $Mn_2O_3$(к) – бурый; $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ – бурый; MnO(OH)(к) – бурый; $Mn_3O_4$(к) – темно-коричневый, имеет строение $Mn^{+2}_2(Mn^{+2}O_4)$, т. пл. 1705 °С; $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ – черный порошок, образуется при гидролизе $(Re_2Cl_8)^{2-}$.



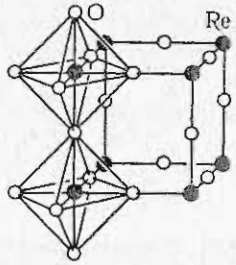




Рис. 3.95. Строение кластера $Re_3Cl_9$

Рис. 3.96. Строение иона $(Re_2Cl_8)^{2-}$

Рис. 3.97. Элементарная ячейка $ReO_3$

Соли марганца(III). $Mn_2(SO_4)_3$(ам); $MnF_3$(к) – красный. В водном растворе $Mn^{3+}$ малоустойчив, соли $Mn^{3+}$ гидролизуются и диспропорционируют:

$$2Mn^{3+}(р) + 2H_2O(ж) = Mn^{2+}(р) + MnO_2(к) + 4H^+(р);\ \Delta G^\circ = -537\ кДж$$

Квасцы $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$(к) – красный.

Комплексы марганца(III). $M_3[Mn(CN)_6]$; $M_3[Mn(C_2O_4)_3]$.

Соли рения(III). $ReCl_3$(к) – темно-фиолетовый, т. пл. 257 °С, т. кип. 327 °С, пар состоит из кластеров $Re_3Cl_9$ (рис. 3.95). Хлороренат(III) калия $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ (к) (рис. 3.96) – кластер, атомы Re соединены σ-, π- (2 связи) и δ-связями. Гексацианоренат(III) калия $K_3[Re(CN)_6] \cdot 3H_2O$(к) – зеленый. Известно много других комплексов $Re^{+3}$, в том числе, кластеров.

Соединения $Re^+$, $Re^{+2}$ и $Re^{+3}$ – сильные восстановители, их растворы устойчивы только в отсутствие воздуха.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. $MnO_2$ (к) – черный, реш. рутила ($TiO_2$); $TcO_2$(к) – черный, искаженная решетка рутила, возг. при 1000 °С; $ReO_2$(к) и $Re(OH)_4$ – черные.

Галогениды. $MnF_4$(к) – голубой; $TcCl_4$(к) – красный; $ReF_4$ – желто-зеленый, т. пл. 125 °С, т. кип. 735 °С; $ReCl_4$(к) – темно-коричневый; $ReBr_4$(к) – темно-красный; $ReI_4$(к) – черный. Сульфид $ReS_2$(к) – черный, возг. при 1000 °С.

Ренаты(IV). $M_2ReO_3$ – коричневые. Галогеноренаты(IV). $K_2[ReF_6]$(к) – зеленый; $K_2[ReCl_6]$(к) – желто-зеленый. Гексацианотехнетат(IV) калия $K_2[Tc(CN)_6]$(к) – красный.

$w = +5$

Манганаты(V). $M_3MnO_4$(к) – зеленые; $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$(к) – синий. Ренат(V) натрия $NaReO_3$(к) – светло-желтый.

Галогениды и оксогалогениды. $TcF_5$ – т. пл. 50 °С: $TcOCl_3$(к) – коричневый, возг. при 900 °С; $TcOBr_3$(к) – коричневый, возг. при 400 °С; $ReF_5$(к) – желто-зеленый, $ReCl_5$ – коричневый; $ReBr_5$(к) – сине-зеленый; $ReOF_3$(к) – черный.

Фтороренаты(V). $M[ReF_6]$(к) – бесцветные. Октацианоренат(V) калия $K_3[Re(CN)_8] \cdot H_2O$(к) – коричневый.

Соединения $Re^{+5}$ устойчивы в кислой среде, в нейтральном растворе диспропорционируют:

$$3Re^{+5} \longrightarrow 2Re^{+4} + Re^{+7}$$



$w = +6$

Оксиды. $TcO_3$ – красный, т пл. 160 °С; раств. в конц. растворах MOH; $ReO_3$ (рис. 3.97) – красный, т. пл. 160 °С.

Манганаты(VI). $M_2MnO_4$ – зеленые, анион тетр., $d(Mn–O) = 166$ пм. Ренаты(VI) $M_2ReO_4$(к) – зеленые.

Галогениды и оксогалогениды. $TcF_6$ – золотистый, т. пл. 37 °С, т. кип. 55 °С; $TcOF_4$ – т. пл. 134 °С, молекула – циклический тример; $ReF_6$ – т. пл. 19 °С, т. кип. 48 °С; $ReOF_4$(к) – голубой, т. пл. 108 °С, т. кип. 172 °С; $ReOCl_4$(к) – зеленый, т. пл. 30 °С, т. кип. 228 °С; $ReOBr_4$(к) – синий, разл. при 80 °С.

Галогеноренаты(VI). $K[ReOF_5]$(к) – голубой; $Rb_2[ReOCl_6]$(к); $M_2[ReF_8]$(к) – розовые. Октацианоренат(VI) калия $K_2[Re(CN)_8]$(к) – красный.

Соединения $Re^{+6}$ диспропорционируют:

$$3Re^{+6} \longrightarrow Re^{+4} + 2Re^{+7}$$

Этому процессу способствует нагревание и подщелачивание раствора.

$w = +7$

Оксиды. $Mn_2O_7$ – т. пл. 5,9 °С, разл. при 55 °С; $Mn_2O_7 \cdot 2H_2O$, в отличие от $Mn_2O_7$ при ударе не взрывает; $Tc_2O_7$ – желтый, т. пл. 120 °С, т. кип. 311 °С, разл. при 260 °С; $Re_2O_7$ – желтый, т. пл. 301 °С, т. кип. 362 °С, разл. при 600 °С, реш. состоит из слоев тетраэдров $ReO_4$ и октаэдров $ReO_6$ с общими вершинами, молекулы, существующие в газовой фазе, имеют конфигурацию двух тетраэдров с общей вершиной, $d(Re–O) = 170$ пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), $\angle ReORe = 165°$.

Галогениды и оксогалогениды. $TcO_3F$ – желтый, т. пл. 18 °С, т. кип. 100 °С; $TcO_3Cl$(ж) – бесцветный, т. кип. 25 °С; $ReF_7$ – желтый, т. пл. 48 °С, т. кип. 72 °С, молекула – пентагон. бипирамида, $d(Re–F) = 183$ пм; $ReOF_5$ – бесцветный, т. пл. 41 °С, т. кип. 73 °С; $ReO_2F_3$ – желтый, т. пл. 90 °С, т. кип. 185 °С; $ReO_3F$ – желтый, т. пл. 147 °С, т. кип. 164 °С; $ReO_3Cl$ – бесцветный, т. пл. 5 °С, т. кип. 132 °С.

Фтороренат(VII) калия $K[ReF_8]$ (к) – желтый.

## 8.6. ПОДГРУППА VIIIБ: СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА (ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для железа характерны степени окисления +2 [соли $Fe^{2+}$, в частности, железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, пирит $FeS_2$, гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$] и +3 [соли $Fe^{3+}$, в частности, $FeCl_3$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ оксиды $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$].

Для кобальта характерны также степени окисления +2 [соли $Co^{2+}$, в частности, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, комплексы $Co^{+2}$, например $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ и +3 [комплексы $Co^{+3}$, например $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – лутеосоль].

Для никеля характерна степень окисления +2, которую он проявляет в солях, в частности $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и в комплексах, например $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$. Кроме того, для никеля свойственно образование карбонилов, в которых степень окисления элемента равна 0, например $[Ni(CO)_4]$.

**2. Природные ресурсы.** Железо – четвертый (после O, Si, Al) по распространенности в земной коре элемент (4,65%). Может встречаться в природе в свободном состоянии. Это, главным образом, железо метеоритного происхождения. Железные метеориты содержат в среднем 90% Fe, 8,5% Ni, 0,5% Co. На

20 каменных метеоритов приходится в среднем один железный. Масса крупных метеоритов может достигать сотни и более килограммов. Тот факт, что отдельные найденные метеориты, представляющие собой осколки небесных тел, по составу являются преимущественно железными, дает основания предполагать, что центральная часть земного шара также состоит из железа. Иногда встречается самородное железо земного происхождения, вынесенное из недр земли расплавленной магмой.

Большая часть железа земной коры содержится в различных алюмосиликатах. Извлечение из них железа экономически невыгодно. Для получения железа используют, в основном, руды: магнитный железняк $Fe_3O_4$ (минерал магнетит), красный железняк $Fe_2O_3$ (гематит) и бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (лимонит), состав последнего соединения близок к FeO(OH).

В организме человека находится ≈3 г Fe, главным образом, в составе гемоглобина.

Кобальт и никель – мало распространенные элементы, их содержание в земной коре составляет соответственно $4 \cdot 10^{-3}$% и $8 \cdot 10^{-3}$%. В металлическом состоянии они встречаются совместно с железом в метеоритах. Важнейшие минералы этих металлов: кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан $(Fe, Ni)_9S_8$, никелин NiAs. Эти минералы обычно встречаются вместе с соединениями железа, меди и других *d*-элементов (полиметаллические руды).

**3. Получение.** В технике применяется в основном железо, содержащее ≈1% углерода, – сталь. Сталь выплавляют обычно в два этапа. Сначала восстанавливают железную руду при избытке углерода и получают сплав, содержащий 3–4% C – чугун. Затем выплавляют сталь, удаляя из чугуна избыток углерода.

Чугун выплавляют в доменных печах. В печь загружают руду, углерод и флюс ($CaCO_3$), образующий с пустой породой руды ($SiO_2$ и алюмосиликаты) сравнительно легкоплавкий шлак. Углерод берут в виде кокса, получаемого термолизом каменных углей определенных сортов (марок). Кокс состоит из крупных, прочных кусков и только немногие, так называемые коксующиеся каменные угли, пригодны для получения кокса.

Большая дефицитность и дороговизна коксующихся углей заставляет искать другие способы получения железа, минуя стадию образования чугуна. В промышленности в последние десятилетия используют методы так называемого прямого восстановления железной руды смесью CO и $H_2$, получаемой конверсией природного газа, или с помощью углерода. По этому методу обычно требуется довольно сложная подготовка руды, формирование ее в виде округлых частиц – «окатышей». В результате восстановления при температуре не выше 1100 °C образуется губчатое железо, переплавкой которого в электропечах, минуя стадию производства чугуна, получают сталь. Известно много вариантов процесса прямого восстановления железной руды. Хотя значение данного метода возрастает, все же большую часть стали выплавляют из чугуна.

«Передел» чугуна в сталь осуществляется двумя способами – конвертерным и мартеновским.

В конвертерном способе расплавленный чугун наливают в специальный аппарат – конвертер и через металл продувают воздух. При этом часть углерода окисляется, образуя $CO_2$; окисляются также некоторые примеси (P, S, Si и др.) и частично железо. Образующиеся оксиды фосфора и кремния реагируют с футеровкой конвертера, в состав которой входит CaO. Получающийся шлак, содержащий фосфаты, используют как удобрение.

В мартеновском процессе чугун плавят в широкой печи (мартеновская печь), в которой высокую температуру создает факел горящего газа. Окисление примесей происходит частично кислородом воздуха, подаваемым в печь для сжигания газа, частично добавляемыми в чугун оксидами железа (железная руда, окисленный металлолом).

Конвертерный способ значительно дешевле и производительнее, однако по мартеновскому процессу получается сталь более высокого качества.



Значительно ускоряет процесс выплавки стали и улучшает качество получаемого металла подача в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, и пропускание через металл чистого кислорода на определенных этапах конвертерного и мартеновского процессов (это уменьшает содержание азота, вредно влияющего на свойства стали). Внедрение кислорода в черную металлургию было осуществлено в СССР по инициативе акад. И. П. Бардина.

Чистое железо получают в виде порошка восстановлением его оксидов водородом или термическим разложением карбонила $[Fe(CO)_5]$; различные изделия из него изготовляют методами порошковой металлургии.

Производство кобальта и никеля, обычно содержащихся в рудах совместно, – сложный технологический процесс. Трудности обусловлены небольшим содержанием Co и Ni в руде, необходимостью их отделения от всегда присутствующих в полиметаллических рудах железа и меди, а также близостью свойств кобальта и никеля, затрудняющих их разделение. Для извлечения Co и Ni используют пиро- и гидрометаллургические методы.

На конечном этапе получения кобальта и никеля оксиды (смесь CoO и $Co_2O_3$ в производстве Co и NiO в производстве Ni) восстанавливают углеродом в электропечах. Выплавленные кобальт и никель очищают электролизом (электролиты – водные растворы $CoSO_4$ или $NiSO_4$ с добавками). Никель отделяют часто от других металлов в виде карбонила $[Ni(CO)_4]$. Сопутствующая никелю медь карбонила не образует, а карбонилы $[Co_2(CO)_8]$ и $[Fe(CO)_5]$ сильно отличаются по давлению пара от $[Ni(CO)_4]$. Для отделения никеля полученный восстановлением оксидов высокодисперсный продукт, содержащий Ni, Co, Fe, Cu и различные примеси, обрабатывают CO при давлении 7–20 МПа и температуре ≈200 °C. Образовавшийся карбонил никеля очищают методом ректификации, затем разлагают при нагревании до 200 °C при атмосферном давлении на Ni и CO. Этим способом получают никель высокой чистоты (до 99,99%), который не требует очистки электролизом.

**4. Свойства.** Компактные железо, кобальт, никель – твердые металлы, стойкие на воздухе до 400–700 °C благодаря образованию защитной оксидной пленки. Наиболее стойкий к действию окисляющих агентов никель, наименее – железо. В высокодисперсном состоянии данные металлы пирофорны, они самовозгораются на воздухе. Fe, Co, Ni – ферромагнетики. Некоторые свойства Fe, Co и Ni указаны в табл. 3.11.

Добавка к Fe, Co, Ni даже в небольших количествах других элементов проводит к значительному изменению механических и физико-химических свойств этих металлов. На свойства металлов и сплавов сильное влияние оказывает термическая и механическая обработка.

Кратко рассмотрим закономерности изменения свойств металла на примере наиболее важной системы железо – углерод.

Железо существует в виде четырех аллотропных форм ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$ и $\delta$), каждая из них имеет определенный интервал термодинамической устойчивости:

$$\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{769\ ^\circ\text{C (точка Кюри)}} \beta\text{-Fe} \xrightarrow{911\ ^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe} \xrightarrow{1390\ ^\circ\text{C}} \delta\text{-Fe} \xrightarrow{1539\ ^\circ\text{C}} \text{Fe(ж)}$$

Начало изучению аллотропии железа было положено работами Д. К. Чернова (1868 г.), впервые заметившего (визуально) температурные точки перехода форм железа и указавшего на их определяющее значение при выборе оптимального режима обработки стали.

*Таблица 3.11. Некоторые свойства железа, кобальта, никеля*

| Металл | Т.пл., °C | Т.кип., °C | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Fe | 1539 | 3200 | 7,87 | −0,440 ($Fe^{2+}/Fe$) |
| Co | 1494 | 2960 | 8,90 | −0,286 ($Co^{2+}/Co$) |
| Ni | 1455 | 2900 | 8,90 | −0,25 ($Ni^{2+}/Ni$) |

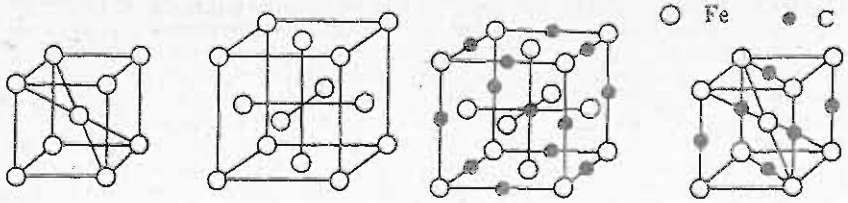



Рис. 3.98. Кристаллические структуры α-Fe (*а*), γ-Fe (*б*), аустенита (*в*), мартенсита (*г*)

Две формы – $\alpha$ и $\beta$ имеют кубическую объемноцентрированную решетку (рис. 3.98*а*). Они обладают одинаковыми свойствами, кроме магнитных: $\alpha$-Fe – ферромагнетик, $\beta$-Fe – парамагнетик. У $\gamma$-Fe гранецентрированная кубическая структура (плотнейшая упаковка); у $\delta$-Fe та же структура, что и у $\alpha$-Fe, но с несколько иными параметрами решетки, это обусловлено тепловым расширением (поскольку $\delta$-Fe существует при высокой температуре).

Углерод значительно растворим в $\gamma$-железе. Твердый раствор углерода в $\gamma$-Fe – аустенит может содержать до 1,7% (масс.) С [7,4% (ат.)]. Это фаза внедрения – атомы углерода в кристаллической решетке аустенита располагаются в центре ячейки и посередине ребер (см. рис. 3.98*в*). В $\alpha$-Fe углерод практически нерастворим. В жидком железе растворяется более 4% (масс.) углерода. На рис. 3.99 представлена диаграмма состояния системы железо – углерод. Твердые фазы и их смеси в этой системе имеют специальные названия.

При кристаллизации сплавов, содержащих до 1,7% (масс.) углерода (сталь), сначала образуется аустенит. При дальнейшем медленном охлаждении $\gamma$-Fe превращается в $\alpha$-форму, которая не растворяет углерод. Поэтому получается смесь выделившихся кристаллов углерода (графита) и $\alpha$-Fe – феррита. При сравнительно быстром охлаждении углерод выделяется в виде карбида железа $Fe_3C$ – цементита (при низких температурах это термодинамически неустойчивая фаза).

Если сталь охлаждать очень быстро (закалка), то при переходе $\gamma$-Fe в $\alpha$-Fe углерод не успевает выделиться. Получается другая, термодинамически неравновесная фаза, а именно, пересыщенный твердый раствор углерода в $\alpha$-Fe – мартенсит (рис. 3.99*г*). Это очень твердый, но хрупкий материал. Чтобы придать стали нужные свойства, производят операцию «отпуск» – выдерживают изделие при повышенной температуре. При этом часть мартенсита распадается на мягкий и вязкий феррит и $Fe_3C$ (иногда и углерод). В зависимости от температуры и длительности «отпуска» достигаются различные соотношения между твердой и вязкой составляющими, т. е. между мартенситом и ферритом, и формируются кристаллы разных размеров. Таким образом, термическая обработка стали очень сильно влияет на ее свойства.

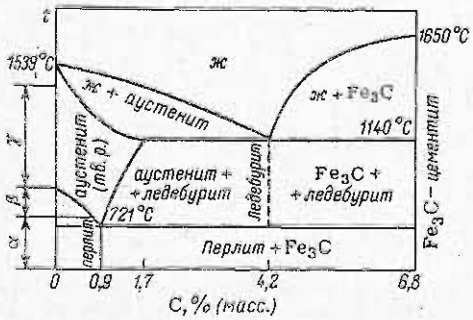



Рис. 3.99. Диаграмма состояния системы Fe–C (упрощенная)

Кроме рассмотренных фаз и их смесей в системе Fe—C имеется ледебурит – эвтектика, состоящая из цементита и аустенита, насыщенного углеродом, и перлит – эвтектоидная смесь феррита и цементита (в отличие от эвтектики эвтектоидная смесь образуется не из жидкого расплава, а из твердого раствора).



В зависимости от содержания углерода в сплавах железа различают мягкое железо (<0,2% С), сталь (0,2–1,7% С) и чугун (1,7–5% С). В «сером» чугуне углерод находится частично в виде графита, в «белом» чугуне – только в виде цементита.

На свойства стали большое влияние оказывают легирующие добавки. Хром придает стали жаростойкость и устойчивость к коррозии (вследствие образования прочной защитной пленки из $Cr_2O_3$ и оксидов железа). Медленное охлаждение стали, в которую введены в небольших количествах Mn, Ni, Cr, W, вызывает кристаллизацию не перлита, а мартенсита, сталь становится самозакаливающейся. Значительные добавки указанных металлов (например 8–22% Ni) обусловливают устойчивость аустенита при низких температурах и при охлаждении стали $\gamma$-Fe не превращается в $\alpha$-Fe. В стали остается раствор углерода в $\gamma$-Fe – аустенит, обладающий высокой механической прочностью, которая сохраняется и при нагревании металла до красного каления.

Внешние электронные оболочки атомов элементов семейства железа имеют строение Fe $3d^64s^2$, Co $3d^74s^2$, Ni $3d^84s^2$. Степени окисления +2 отвечают отделению от атома *s*-электронов. Рост заряда ядра (усиление притяжения к нему электронов) вызывает стабилизацию степени окисления +2 при переходе от Fe к Ni.

С водородом Fe, Co, Ni не образуют стехиометрических соединений, но они поглощают водород в значительных количествах. Наиболее активно поглощает водород никель, особенно в высокодисперсном состоянии. Насыщенный водородом высокодисперсный никель близок по составу к $NiH_2$. Образование таких металлических фаз обусловливает высокую каталитическую активность рассматриваемых металлов (особенно никеля) в реакциях гидрирования.

Металлы семейства железа при нагревании реагируют с кислородом, галогенами, азотом, серой и другими неметаллами. Особенно легко происходит взаимодействие железа с хлором, поскольку образующийся хлорид $FeCl_3$ при слабом нагревании летуч и не создает на поверхности металла защитной пленки. Наоборот, фториды данных металлов нелетучи (вследствие значительной ионности связи Э–F), поэтому Fe, Co и особенно Ni при не слишком высоких температурах устойчивы к действию фтора. Никель не разрушается фтором даже при температуре красного каления; из него изготавливают аппаратуру, предназначенную для проведения работ в атмосфере $F_2$.

При взаимодействии с азотом при невысокой температуре Fe, Co, Ni образуют нитриды $Fe_2N$, CoN, $Ni_3N_2$ и др. Эти соединения при сильном нагревании разлагаются, однако в значительных количествах азот может оставаться в металле, образуя твердый раствор. Наличие азота ухудшает свойства стали. С другой стороны, введение азота в поверхностный слой стальных изделий (азотирование – нагревание в атмосфере $NH_3$) упрочняет их поверхность, усиливает устойчивость к ударам и истиранию. С той же целью проводят насыщение поверхности стали углеродом – цементацию (нагревание в присутствии CO).

Реакции Fe, Co, Ni с серой экзотермичны ($\Delta H_f^\circ$ равно соответственно −101, −85 и −77 кДж/моль) и начинаются при слабом нагревании. Образующиеся нестехиометрические соединения имеют состав, близкий к ЭS. Присутствие серы резко ухудшает свойства стали, поэтому при выплавке металла необходимо ее удалять.

Для Fe, Co и особенно Ni характерно образование карбонилов.

Железо, кобальт и особенно никель – металлы, стойкие к растворам и даже расплавам щелочей. Это связано с тем, что их оксиды почти не проявляют амфотерных свойств.

С кислотами Fe, Co, Ni реагируют с выделением водорода, при этом образуются соли $Э^{2+}$. Соли $Э^{3+}$ не получаются, так как свободный от оксидов

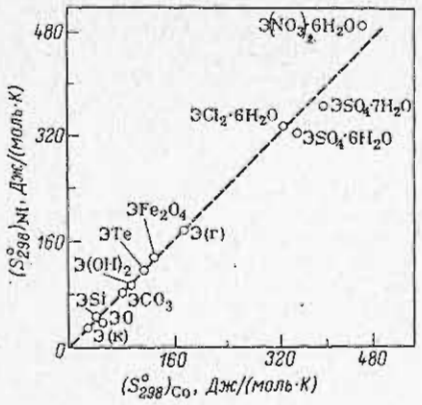



Рис. 3.100. Взаимосвязь между $S_{298}^\circ$ соединений Co и Ni

Пунктирная линия отвечает равенству энтропий

металл и водород в момент выделения восстановили бы их до $Э^{2+}$. Конц. $H_2SO_4$ пассивирует железо (поэтому ее перевозят в железной таре).

В водной среде Fe, Co, Ni мало подвержены коррозии, причем наиболее коррозионностойкий из них никель. Устойчивость железа к коррозии сильно зависит от его чистоты. Высокочистое железо не ржавеет.

Соединения, содержащие Fe, Co, Ni в одинаковых степенях окисления, очень похожи по структуре и термодинамическим свойствам. Особенно велико сходство соединений кобальта и никеля. Так, значения $\Delta G^\circ_{298}$ образования кристаллических гидроксидов $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ равны соответственно −480, −458 и −459 кДж/моль. Рис. 3.100 показывает взаимосвязь и близость энтропий соединений Co и Ni.

При общем сходстве свойств рассматриваемых элементов имеется определенная закономерность в их изменении при переходе от Fe к Ni. В ряду Fe, Co, Ni вследствие *d*-сжатия уменьшаются радиусы ионов: 92 пм у $Fe^{2+}$, 89 пм у $Co^{2+}$ и 83 пм у $Ni^{2+}$. В связи с этим при переходе от $Fe^{2+}$ к $Ni^{2+}$ ослабевают основные свойства гидроксидов $Э(OH)_2$ и возрастает устойчивость комплексов, что связано также с заполнением электронами *d*-орбиталей с низкой энергией (при октаэдрическом окружении лигандами). Рост заряда ядра ведет к более прочной связи электронов с ядром, поэтому для кобальта и особенно для никеля степень окисления +3 менее характерна, чем для железа. Для железа известна степень окисления +6 ($K_2FeO_4$), которая не проявляется у Co и Ni.

Изменение восстановительных свойств $Э^{2+}$ хорошо прослеживается на примере гидроксидов. Осажденный из раствора $Fe(OH)_2$ мгновенно окисляется кислородом воздуха:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

Аналогичная реакция с $Co(OH)_2$ идет очень медленно, $Ni(OH)_2$ не окисляется кислородом. Получить $Ni(OH)_3$ можно только действием очень сильных окислителей, например:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2KOH \longrightarrow 2Ni(OH)_3 + 2KBr$$

Устойчивость $Co^{2+}$ и $Co^{3+}$ в растворах очень сильно зависит от лигандов, окружающих ионы. Эту зависимость объясняет теория кристаллического поля.

В водном растворе $Co^{2+}$ образует высокоспиновый комплекс $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (поскольку $H_2O$ – лиганд, обладающий сравнительно слабым полем). Соли $Co^{2+}$ в водном растворе не окисляются кислородом, наоборот, соли $Co^{3+}$ в водной среде медленно окисляют $H_2O$ с выделением $O_2$ и превращаются в соли $Co^{2+}$. Свойства $Co^{2+}$ резко изменяются при добавлении к раствору лиганда с сильным полем, образующего с $Co^{3+}$ низкоспиновый комплекс. Поскольку $Co^{3+}$ имеет конфигурацию $d^6$, шесть электронов попарно располагаются на трех *d*-орбиталях с низкой энергией, состояние $Co^{3+}$ становится стабильным, окислители легко переводят $Co^{2+}$ в $Co^{3+}$. Растворы комплексных солей $Co^{2+}$,



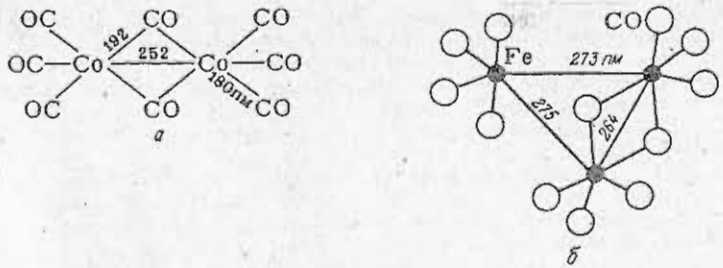



Рис. 3.101. Строение молекулы карбонилов $[Co_2(CO)_8]$ *(а)* и $[Fe_3(CO)_{12}]$ *(б)*

содержащие в качестве лиганда аммиак, легко окисляются кислородом воздуха, например:

$$4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 4NH_4Cl \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O + 4NH_3$$

С помощью подобных реакций обычно получают комплексы $Co^{3+}$. Они очень прочны. Например, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ устойчив в конц. HCl, которая обычно разрушает аммиакаты. Комплексы $Co^{3+}$ с азотсодержащими лигандами многочисленны (устойчивость благоприятствует их синтезу) и исследованию, дает возможность получить многие изомеры; если комплекс неустойчив, изомеры легко превращаются друг в друга и удается выделить лишь наиболее стабильный изомер).

Введение в раствор соли $Co^{2+}$ лиганда с наиболее сильным полем – ионов $CN^-$, настолько усиливает способность $Co^{2+}$ к отдаче электрона и переходу в $Co^{3+}$, что происходит восстановление $H_2O$ до свободного водорода:

$$2CoCl_2 + 12KCN + 2H_2O \longrightarrow 2K_3[Co(CN)_6] + 4KCl + 2KOH + H_2$$

Изложенное показывает, что комплексообразование может сильно влиять на окислительно-восстановительные свойства ионов в растворах. Известно очень много комплексов Fe, Co, Ni, некоторые из них имеют большое практическое значение.

**5. Соединения.** Формально нулевую степень окисления Fe, Co, Ni проявляют в карбонилах, их многочисленных производных и некоторых других соединениях. Карбонилы $[Fe(CO)_5]$ и $[Co_2(CO)_8]$ получают, действуя CO на порошкообразные металлы при повышенном давлении и температуре до 100–200 °C. Никель образует карбонил $[Ni(CO)_4]$ и при атмосферном давлении (при 50 °C), но при повышенном давлении реакция идет быстрее.

Жидкий $[Fe(CO)_5]$ – желтый, т. пл. −20 °C, т. кип. 103 °C, молекула – тригональная бипирамида, $d$(Fe–C) = 180 пм (аксиальное) и 184 пм (экваториальное); $[Co_2(CO)_8]$ (рис. 3.101) – оранжевые кристаллы, т. пл. 51 °C; $Ni(CO)_4$ – бесцветная жидкость, т. пл. −19 °C, т. кип. 43 °C; молекула – тетраэдрическая, $d$(Ni–C) = 184 пм. Как и другие вещества с молекулярной кристаллической решеткой, карбонилы практически нерастворимы в воде и хорошо растворяются в органических растворителях. Все карбонилы диамагнитны. Связь CO с металлом в карбонилах (см. разд. 2.7 и 7.4) прочная, так как она образуется по донорно-акцепторному и дативному механизмам взаимодействия. Вместе с тем карбонилы легко разлагаются на металл и

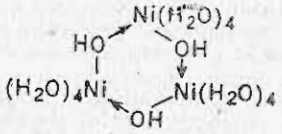
CO (карбонил никеля – со взрывом). При этом связь металл–CO разрывается, но образуется очень прочная кристаллическая решетка металла.

Известен тетранитрозил железа $[Fe(NO)_4]$ – черные игольчатые кристаллы. Он образуется при действии NO на железо при повышенном давлении. Очень реакционноспособное вещество.

Состояние окисления +2 для Fe, Co, Ni представлено большим числом соединений, стойких в водных растворах.

Соли $Fe^{2+}$ во многом похожи на соли $Mg^{2+}$, что обусловлено близостью радиусов ионов (86 пм у $Mg^{2+}$, 92 пм у $Fe^{2+}$). Это сходство проявляется в свойствах, определяемых в основном межионными и ион-дипольными взаимодействиями (кристаллическая структура, энергия решетки, энтропия, растворимость в воде, состав и структура кристаллогидратов, способность к комплексообразованию с лигандами, обладающими слабым полем). Наоборот, не проявляется аналогия в свойствах, связанных с электронными взаимодействиями (способность к реакциям окисления-восстановления, образование комплексов со значительной долей ковалентной связи). На рис. 3.102 сопоставлены энтропии кристаллических соединений $Fe^{2+}$ и $Mg^{2+}$. При сравнении зависимостей, представленных на рис. 3.102 и 3.100, прослеживается степень сходства и различия двухвалентных состояний элементов семейства железа в пределах группы и между Fe и Mg, принадлежащим к разным группам периодической системы элементов.

Соли $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ гидролизуются, при этом получаются различные продукты, в том числе полиядерные комплексы, состав которых зависит от условий гидролиза. Например, для $Ni^{2+}$ установлено образование ионов $[NiOH]^+$, $[Ni_2OH]^{3+}$, $[Ni_3(OH)_3^{3+}$, $[Ni_4(OH)_4]^{4+}$. Кроме $OH^-$, эти ионы содержат гидратирующие молекулы воды (в формулах не указаны). Предполагают, что тример $[Ni_3(OH)_3]^{3+}$ имеет циклическое строение:




В водных растворах ионы $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ образуют октаэдрические гидратные комплексы $[Э(H_2O)_6]^{2+}$. Эта группа часто сохраняется и в высших кристаллогидратах солей. Широко применяются хорошо растворимые в воде соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (светло-зеленый), $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (светло-зеленый), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (розовый), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (красно-фиолетовый), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (красный), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (ярко-зеленый). Ту же окраску имеют растворы указанных соединений. Зеленоватая окраска $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ очень слабая, поэтому растворы солей $Fe^{2+}$ практически бесцветны.

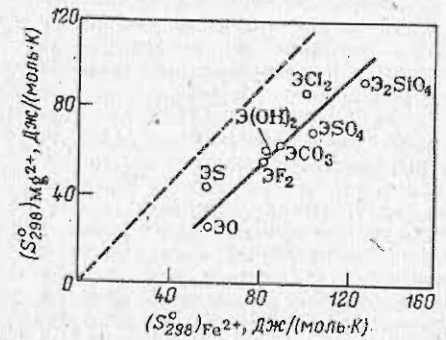



Рис. 3.102. Взаимосвязь между $S^\circ_{298}$ соединений $Fe^{2+}$ и $Mg^{2+}$

Пунктирная линия отвечает равенству энтропий

Для $Co^{2+}$ наряду с координационным числом 6 характерно координационное число 4 и тетраэдрическое окружение кобальта лигандами; при к. ч. =4 комплексные соединения $Co^{2+}$ имеют ярко-синюю окраску. В тетраэдрическом поле лигандов энергия расщепления *d*-орбиталей значительно



меньше, чем в октаэдрическом, полоса поглощения иона $Co^{2+}$ сдвигается в область более длинных волн, окраска переходит из розовой в синюю.

Еще в древности научились готовить смальту – содержащий $Co^{2+}$ силикатный расплав, образующий при охлаждении стекловидную массу. Ее применяют и сейчас для окрашивания фарфора очень красивый синий цвет.

При удалении воды из красного кристаллогидрата $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ образуется голубой $CoCl_2$. Процесс обезвоживания протекает через стадии образования кристаллогидратов с $4H_2O$ (красный) и $2H_2O$ (розово-фиолетовый). Если смочить бумагу слабым раствором $CoCl_2$ и высушить, она может служить гигрометром: в сухую погоду будет голубой, при высокой влажности воздуха – розовой. Сдвиг равновесия

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

удобно наблюдать, добавляя к раствору $CoCl_2$ насыщенный раствор $MgCl_2$, при этом окраска переходит из ярко-розовой в ярко-синюю.

Растворы солей $Co^{2+}$ в органических растворителях имеют синий цвет (из-за пространственных затруднений шесть больших молекул растворителя не могут расположиться около иона $Co^{2+}$). При растирании твердых солей $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и $NH_4SCN$ образуется ярко-синий тетратиоцианатокобальтат(II) аммония $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$. В разбавленном водном растворе этот комплекс малоустойчив, однако его можно экстрагировать органическими растворителями (аналитическая реакция).

Известно также много комплексов $Ni^{2+}$ с координационным числом 4, причем такие комплексы со слабо взаимодействующими лигандами имеют тетраэдрическое строение, а с сильными лигандами – плоское квадратное. Это обусловлено электронной конфигурацией $d^8$ данного иона, при которой в сильном поле лигандов орбиталь $d_{x^2-y^2}$ не заполнена электронами, что позволяет четырем лежащим в одной плоскости лигандам прочно связаться с ионом $Ni^{2+}$. Примерами комплексов $Ni^{2+}$ с к. ч. = 4 являются $[NiCl_4]^{2-}$ (тетраэдрический) и $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (квадратный).

Безводные галогениды $FeГ_2$, $CoГ_2$ и $NiГ_2$ получают нагреванием их кристаллогидратов в токе галогеноводорода. При обезвоживании кристаллогидратов на воздухе образуются препараты, загрязненные оксидами и гидроксидами вследствие гидролиза. В кристаллогидратах $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ионы металла окружены как молекулами $H_2O$, так и галогенид-ионами: $[Fe(H_2O)_4Cl_2]$, $[Co(H_2O)_4Cl_2]$, $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$.

Безводные нитраты $Ni^{2+}$ и $Co^{2+}$ получают с помощью реакций в среде безводного оксида азота $N_2O_4$ (см. разд. 6.6). Высшие кристаллогидраты нитратов $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$ и $Ni^{2+}$ имеют состав $Э(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, в них ион металла окружен шестью молекулами $H_2O$.

Соединения $Fe^{2+}$ удобны для использования в качестве восстановителей в водном растворе, например, в химическом анализе широко используют сульфат железа(II):

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Вместо $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ часто применяют соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. В структуре данного соединения шесть молекул $H_2O$ группируются около иона $Fe^{2+}$. Соль Мора хорошо кристаллизуется, негигроскопична, более устойчива к окислению кислородом воздуха, чем $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

При добавлении щелочей к растворам, содержащим $Э^{2+}$, выпадают в осадок гидроксиды $Fe(OH)_2$ (бесцветный), $Co(OH)_2$ (розовый), $Ni(OH)_2$ (зеленый). Из растворов солей кобальта сначала выпадает синяя форма $Co(OH)_2$, которая с течением времени принимает розовую окраску. Чистый гидроксид железа(II) можно получить только при полном отсутствии в растворе кислорода, иначе происходит окисление $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$. Амфотерность $Э(OH)_2$ выражена очень слабо. Действием сильно концентрированных растворов щелочей могут быть получены гидроксокомплексы $Na_2[Fe(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (серо-зеленый),

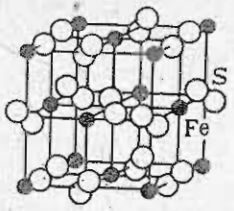



Рис. 3.103. Элементарная ячейка $FeS_2$

$Na_2[Co(OH)_4]$ (красно-фиолетовый). Сплавлением NiO с $Na_2O$ получают никелат натрия $Na_2NiO_2$ (желто-зеленый).

В отличие от большинства гидроксидов *d*-элементов $Fe(OH)_2$ не реагирует с водным аммиаком. Аммиакаты, содержащие $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, получают действием аммиака на безводные соли, например $FeCl_2$ дает $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$. Амминокомплексы $Fe^{+2}$ разрушаются водой с образованием $Fe(OH)_2$. Гидроксиды $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ растворяются в растворе $NH_3$ с образованием гидроксида гексаамминкобальта (никеля) II $[Э(NH_3)_6](OH)_2$.

Действием аммиака на растворы солей $Co^{2+}$ и $Ni^{2+}$ легко получить аммиакаты, содержащие $[Э(NH_3)_6]^{2+}$. Они обычно осаждаются из раствора при добавлении этилового спирта, в котором растворимы меньше, чем в воде.

При нагревании $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ без доступа кислорода получаются оксиды: FeO – черный, т. пл. 1565 °C, CoO – темно-зеленый, т. пл. 1810 °C, NiO – темно-зеленый, т. пл. 1955 °C. Эти вещества имеют кристаллическую решетку NaCl и являются нестехиометрическими соединениями (приведенные формулы приблизительно отражают их состав).

При действии $H_2S$ и растворимых сульфидов на растворы солей $Э^{2+}$ выпадают черные осадки сульфидов FeS, CoS, NiS. Эти сульфиды растворяются в разбавленных кислотах. В природе часто встречаются дисульфид железа $FeS_2$ – пирит. Это золотисто-желтый минерал, по внешнему виду похожий на металл (но очень хрупкий), полупроводник. Его кристаллическая решетка относится к структурному типу NaCl (рис. 3.103).

При действии $Na_2CO_3$ на растворы, содержащие $Fe^{2+}$, выпадает в осадок карбонат железа $FeCO_3$. Это вещество довольно распространено в природе (минерал сидерит). Он имеет решетку $CaCO_3$ и подобно ему переходит в раствор при действии избытка $CO_2$, образуя кислую соль $Fe(HCO_3)_2$. Из растворов солей $Co^{2+}$ и $Ni^{2+}$ при действии $Na_2CO_3$ выпадают осадки основных карбонатов $CoCO_3 \cdot xCo(OH)_2 \cdot yH_2O$ и $3Ni(OH)_2 \cdot 2NiCO_3 \cdot 4H_2O$. Основной карбонат кобальта имеет синюю окраску, никеля – зеленую. Средние карбонаты $Co^{+2}$ и $Ni^{+2}$ могут быть получены из растворов солей $Co^{+2}$ и $Ni^{+2}$ осаждением карбонатом щелочного металла в присутствии избытка $CO_2$.

Наиболее прочными комплексами $Fe^{+2}$, $Co^{+2}$ и $Ni^{+2}$ являются цианистые. Они образуются при добавлении избытка цианидов к растворам солей $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$. В лабораторной практике широко используют гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, называемый желтой кровяной солью. Кислота $H_4[Fe(CN)_6]$ известна в свободном состоянии. Это бесцветное кристаллическое вещество, сильная кислота. Ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ имеет правильное октаэдрическое строение, $d$(Fe–C) = 189 пм, $d$(C–N) = 115 пм. В кристаллическом состоянии выделены также цианидкомплексы никеля(II): желтый $Na_2[Ni(CN)_4]$ и оранжевый $K_2[Ni(CN)_4]$. Ион $[Ni(CN)_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную структуру, $d$(Ni–C) = 186 пм, $d$(C–N) = 113 пм.

Для аналитического определения ионов никеля(II) используют реакцию образования ярко-розового хелатного комплекса при действии диметилглиоксима $HON{=}C(CH_3){-}(CH_3)C{=}N{-}OH$ на соли никеля(II) в присутствии водного аммиака (реакция Чугаева). Комплекс имеет строение

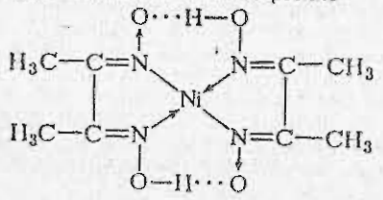
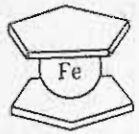





Рис. 3.104. Структура ферроцена (схема)




Кристаллическая решетка данного комплекса состоит из столбиков плоских молекул. Четыре атома азота прочно удерживают $Ni^{+2}$. Аналогично окружен $Fe^{+2}$ атомами азота в гемоглобине.

Широко используемым комплексом $Fe^{+2}$ является ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ – бис(циклопентадиенил)железо. Его получают по реакции, проводимой в среде диэтилового эфира:

$$FeCl_2 + 2NaC_5H_5 \longrightarrow [Fe(C_5H_5)_2] + 2NaCl$$

Это оранжевые чешуйчатые кристаллы. Структура молекулы показана на рис. 3.104, в этом соединении ион $Fe^{2+}$ как бы зажат между двумя пятичленными циклическими анионами $C_5H_5^-$. Полученный в 1951 г. ферроцен был первым из соединений данного типа. Подобные соединения, в которых ион *d*-элемента расположен между двумя углеводородными циклами, имеют название «сэндвич-соединения».

Соединения $Fe^{+3}$ получают действием окислителей на металлическое железо или соединения двухвалентного железа. По кислотно-основным свойствам, составу и строению кристаллогидратов, растворимости и другим характеристикам многие соединения $Fe^{+3}$ похожи на соединения $Al^{+3}$, что обусловлено близостью ионных радиусов: 79 пм у $Fe^{+3}$, 67 пм у $Al^{+3}$.

Степень окисления +3, в равной мере как и +2, характерна для железа и кобальта; соединений $Ni^{+3}$ сравнительно немного.

Соли железа(III) гидролизуются сильнее, чем соли $Fe^{2+}$, при этом образуются различные полиядерные комплексы, не осаждающиеся при комнатной температуре из раствора. При кипячении разбавленных растворов, содержащих $Fe^{3+}$, выпадает в осадок гидроксида $Fe(OH)_3$.

Безводный хлорид железа(III) $FeCl_3$ синтезируют из железа и хлора при слабом нагревании. Реакция сильно экзотермична, слегка нагретая в атмосфере хлора железная проволока раскаливается докрасна и остается в таком состоянии, пока не прореагирует все железо. Хлорид $FeCl_3$ – темно-коричневые кристаллы, т. пл. 308 °C, т. кип. 317 °C. Пар $FeCl_3$ состоит из молекул $Fe_2Cl_6$, строение которых аналогично $Al_2Cl_6$. Из водных растворов $FeCl_3$ выделяется кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. При его нагревании $FeCl_3$ не образуется, а происходит гидролиз с образованием $Fe(OH)_3$ или $Fe_2O_3$. В кристаллической решетке $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ содержатся группы $[FeCl_2(H_2O)_4]^+$ и ионы $Cl^-$, $d$(Fe–Cl) = 230 пм, $d$(Fe–$H_2O$) = 207 пм.

Широко используются на практике также соли железа(III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. В этих соединениях ион $Fe^{3+}$ окружен шестью молекулами $H_2O$. Гидратированный ион $Fe^{3+}$ почти бесцветен, но растворы солей железа(III) обычно имеют бурую окраску из-за наличия гидроксосоединений, образующихся при гидролизе.

Гидроксид $Fe(OH)_3$ (точнее $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) выпадает в осадок при действии щелочей и водного аммиака на растворы, содержащие $Fe^{3+}$. Это очень слабое основание. Амфотерные свойства $Fe(OH)_3$ проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами, при этом образуются ферриты $M^+FeO_2$ и $M^{2+}(FeO_2)_2$; это двойные оксиды; соединения, содержащие $M^{2+}$, являются полупроводниками. Ферриты щелочных металлов можно получить также сплавлением $Fe_2O_3$ с карбонатами:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaFeO_2 + CO_2$$

При действии воды $MFeO_2$ полностью гидролизуются:

$$NaFeO_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + NaOH$$

Приведенные реакции лежат в основе используемого в промышленности ферритного способа получения едкого натра.

Бурый гидроксид кобальта(III) $Co(OH)_3$ получают окислением $Co(OH)_2$:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2Co(OH)_3$$

$$2Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O \longrightarrow 2Co(OH)_3 + NaCl$$

При окислении $Ni(OH)_2$ гипохлоритом образуется черный $Ni(OH)_3$. Формулы $Э(OH)_3$ условны, правильнее писать $Э_2O_3 \cdot xH_2O$. При слабом нагревании этих соединений получаются продукты, близкие по составу к ЭО(OH). Амфотерные свойства $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_3$ выражены еще слабее, чем у $Fe(OH)_3$. Известны соединения $M^+Co^{+3}O_2$ и $M^+Ni^{+3}O_2$. Их получают сплавлением CoO и NiO со щелочами в присутствии сильных окислителей.

При нагревании $Fe(OH)_3$ выделяется красно-коричневый оксид железа(III) $Fe_2O_3$, который весьма устойчив и разлагается лишь при $t > 1400$ °C (плавится с разл. при 1562 °C), образуя $Fe_3O_4$. Оксид $Fe_3O_4$ образуется также в виде «железной окалины» при нагревании на воздухе железных и стальных изделий.

При обезвоживании $Co(OH)_3$ нагреванием оксид $Co_2O_3$ не получается, а образуется $Co_3O_4$:

$$Co(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{150\ ^\circ C} CoO(OH) \xrightarrow[-H_2O,\ -O_2]{250\ ^\circ C} Co_3O_4 \xrightarrow[-O_2]{900\ ^\circ C} CoO$$

Метагидроксид NiO(OH) разлагается при 140 °C, давая NiO. Черные $Fe_3O_4$ и $Co_3O_4$ – полупроводники. Оксиды $Fe_3O_4$ и $Co_3O_4$ можно считать солями: $Fe^{+2}Fe^{+3}(Fe^{+3}O_4)$ и $Co^{+2}_2(Co^{+4}O_4)$.

Сульфиды $Э_2S_3$ при осаждении из водного раствора не образуются, поскольку $Fe^{+3}$, $Co^{+2}$, $Ni^{+3}$ – окислители. При действии $H_2S$ на растворы солей $Fe^{+3}$, $Co^{+3}$, $Ni^{+3}$ получается смесь сульфидов ЭS и серы.

Одной из качественных реакций на ион $Fe^{3+}$ служит образование кроваво-красного раствора $Fe(SCN)_3$ при действии раствора тиоцианата. Окраска появляется при очень малой концентрации $Fe^{3+}$. Можно выделить $Fe(SCN)_3 \cdot 3H_2O$. При добавлении желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ к растворам, содержащим $Fe^{3+}$, выпадает ярко-синий осадок (или образуется коллоидный раствор) берлинской лазури. Ее состав приближенно выражает формула $KFe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]$ (соотношение содержаний $K^+$ и $Fe^{+3}$ может быть различным в зависимости от условий осаждения).

При действии красной кровяной соли $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]$ на растворы, содержащие $Fe^{2+}$, образуется так называемая турнбуллева синь. Исследования показали, что берлинская лазурь и турнбуллева синь имеют одинаковое строение, так как при осаждении происходит обмен $Fe^{+3}$ и $Fe^{+2}$ (или обмен электронами) между внутренней и внешней сферой комплекса.

Известно очень много комплексов $Co^{+3}$, комплексов $Fe^{+3}$ известно меньше, а $Ni^{+3}$ – совсем мало. Отметим некоторые из этих соединений.

При действии раствора $NH_3$ на растворы солей $Fe^{+3}$ выпадает осадок $Fe(OH)_3$ и аммиакаты не образуются. Их можно получить действием $NH_3$ на безводные соли, например, $FeCl_3$ дает $FeCl_3 \cdot 6NH_3$. Весьма прочен широко используемый гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ – красная кровяная соль. Сильная кислота $H_3[Fe(CN)_6]$, а также $H_3[Co(CN)_6]$, могут быть выделены из растворов. Это бесцветные кристаллические вещества. Первая кислота разлагается уже при комнатной температуре, вторая вполне устойчива. Действуя избытком оксалата калия на соли $Fe^{+3}$, получают комплекс $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$. В этом соединении оксалат-ион является бидентатным лигандом.



Комплексы $Co^{+3}$ обычно получают окислением соединений $Co^{+2}$, например:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2NH_4Cl + H_2O_2 \longrightarrow 2[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$CoCl_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO + 2KCl + H_2O + 2KCH_3COO$$

В результате обоих реакций выпадают желтые осадки; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ называют лутеосолью (luteus – по латыни желтый). При окислении в водном растворе $[Co^{+2}(NH_3)_6]Cl_2$ кроме лутеосоли образуется розовый комплекс $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ (розеосоль) и темно-красный комплекс $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (пурпуреосоль). Для разделения этих веществ можно использовать их различную растворимость в воде; наименее растворима пурпуреосоль.

Трехвалентный кобальт проявляет координационное число 6, ему соответствует октаэдрическое расположение лигандов. В качестве лигандов в комплексах $Co^{+3}$ могут быть $NH_3$, $H_2O$, NO, $Cl^-$, $NO_2^-$, $SO_4^{2-}$ и др. Лигандами могут быть также почти все соединения, содержащие атом азота с неподеленной электронной парой. Существует много комплексов $Co^{+3}$, содержащих несколько различных лигандов (подобно розео- и пурпуреосоли); среди комплексов $Co^{+3}$ известно много изомеров. Получен ряд полиядерных комплексов, в частности, коричнево-красные соли, содержащие катион $[Co((OH)_2Co(NH_3)_4)_3]^{6+}$.

Кроме степеней окисления +2 и +3 для железа характерна +6 (в отличие от Co и Ni). Такую степень окисления железо проявляет в ферратах $M^I_2FeO_4$ и $M^{2+}FeO_4$. Они образуются при окислении $Fe(OH)_3$ в щелочной среде сильными окислителями, например:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH \longrightarrow 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Данная реакция протекает при очень высокой концентрации щелочи. Ферраты – это красно-фиолетовые кристаллические вещества. При нагревании разлагаются ($K_2FeO_4$ при 200 °C, $BaFeO_4$ при 120 °C). Ион $(FeO_4)^{2-}$ тетраэдрический, $d$(Fe–O) = 165 пм. Феррат бария $BaFeO_4$, подобно $BaSO_4$, практически нерастворим в воде. Кислота $H_2FeO_4$ не может быть выделена, она мгновенно разлагается на $Fe_2O_3$, $H_2O$ и $O_2$.

Ферраты – сильные окислители (сильнее, чем $KMnO_4$) в кислой и нейтральной среде ферраты разлагаются, окисляя воду:

$$4Na_2FeO_4 + 10H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3 + 8NaOH + 3O_2$$

Соединения никеля и особенно кобальта ядовиты.

6. Применение. Железо и его сплавы составляют основу современной техники. Никель и кобальт – важные легирующие добавки в сталях. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля (нихром, содержащий Ni и Cr, и другие). Из медно-никелевых сплавов (мельхиор и др.) изготавливают монеты, украшения, предметы домашнего обихода. Большое практическое значение имеют многие другие никель- и кобальтсодержащие сплавы. В частности, кобальт используется как вязкая составная часть металлорежущего инструмента, в которую вкраплены исключительно твердые карбиды MoC и WC. Гальванические покрытия металлов никелем предохраняют их от коррозии и придают им красивый внешний вид.

Металлы семейства железа и их соединения широко используют в качестве катализаторов. Губчатое железо с добавками – катализатор синтеза аммиака. Высокодисперсный никель (никель Ренея) – очень активный катализатор гидрирования органических соединений, в частности жиров. Никель Ренея готовят, действуя раствором щелочи на интерметаллид NiAl, при этом алюминий образует растворимый алюминат, а никель остается в виде мельчайших частиц. Этот катализатор хранят под слоем органической жидкости, в сухом состоянии он мгновенно окисляется кислородом воздуха. Кобальт и марганец входят в состав катализатора, добавляемого к масляным краскам для ускорения их «высыхания».

Оксид $Fe_2O_3$ и его производные (ферриты) широко используют в радиоэлектронике как магнитные материалы, в том числе как активные вещества

магнитофонных лент. Благодаря высокой химической стойкости и электропроводности $Fe_3O_4$ служит материалом для изготовления анодов в ряде электрохимических производств.

*Дополнение*

**w = 0**

α-Co и α-Ni – уст. при стандартных условиях, реш. Mg, $d$(Co–Co) = = 250 пм; $d$(Ni–Ni) = 248 пм.

Карбонилы и нитрозилы. $[Fe_3(CO)_{12}]$(к) – темно-зеленый, разл. при 140 °C (см. рис. 3.101*б*); $[Fe_5(CO)_{15}C]$(к) – черный, разл. при 110 °C; (см. рис. 3.101*в*); $[Fe_2(CO)_8I_2]$(ж) – бесцветный, т. пл. –5 °C; $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ – красный, т. пл. 19 °C; $[Co_4(CO)_{12}]$(к) – черный, кластер; $[Co_6(CO)_{16}]$(к) – черный, кластер; $H[Co(CO)_4]$ – бесцветный, т. пл. –26 °C, т. кип. 10 °C, водный раствор – сильная кислота (известны соли), молекула – тригон. бипирамида, $d$(Co–H) = 120 пм, $d$(Co–C) = 181 пм; $M^+[Co_3(CO)_{10}]$(к) – красные.

$[Co(NO)_3]$(к) – черный, разл. при 100 °C, $[Co(NO)(CO)_3]$ – темно-красный, т. пл. –1 °C; т. кип. 50 °C, молекула тетр., $d$(Co–C) = 183 пм, $d$(Co–N) = 176 пм, $d$(N–O) = 110 пм; $[Co(NO)_2]\Gamma$ – черные, т. пл. 101 °C (Cl), 116 °C (Br), 131 °C (I), в газовой фазе существуют в виде димеров, аналогичных $Fe_2Cl_6$ по структуре; $[Ni(NO)(NO_2)]$(к) – голубой, разл. при 90 °C; $[Ni(NO)\Gamma]_4$(к) (Γ = Cl, Br, I) – темно-зеленые.

Фторофосфинаты. $[Fe(PF_3)_5]$ – светло-желтый, т. пл. 45 °C; $[Co(PF_3)_4]_n$(к) – фиолетовый; $H[Co(PF_3)_4]$ – зеленый, т. пл. –51 °C, т. кип. 80 °C, разл. при 250 °C, в водном растворе – сильная кислота; $[Co(PF_3)_4I]$(к) – коричневый; $[Ni(PF_3)_4]$ – бесцветный, молекула тетр., т. пл. –55 °C, т. кип. 71 °C. Известны соединения, содержащие вместо F атомы и группы H, Cl, OCN и др.

Тетрацианоникелат (0) калия $K_4[Ni(CN)_4]$(к) – желтый, анион тетр.

Арсенид никеля NiAs – минерал никелевый колчедан, или никелин, т. пл. 968 °C. Реш. гексагональная (рис. 3.105) и состоит из двух ярусов, атомы As находятся в центрах тригональных призм, по три в каждом ярусе, атом каждого элемента октаэдрически окружен шестью атомами другого элемента.

Карбиды $Co_3C$(к), $Co_2C$(к).

**w = + 1**

Комплексные соединения. $M_2[Fe(NO)_2S]_2$(к) – красные (соли Руссена); $K_3[Co(CN)_4]$(к) – красно-коричневый, анион плоский квадратный; $K_3[Ni(NO)_2(S_2O_3)_2]$(к) – синий, раств. в $H_2O$; $K_3[Ni(CN)_4]$(к) – красный, $M_4[Ni_2(CN)_6]$(к) – красные, кластеры, $d$(Ni–Ni) = 230 пм; $K_4[Ni_2(CN)_6(NO)_2]$(к) – оранжевый.

**w = + 2**

Гидроксиды. $Fe(OH)_2$ – ПР = $10^{-16}$; $Co(OH)_2$ – ПР = $10^{-16}$; $Ni(OH)_2$ – ПР = $10^{-17}$.

Соли железа(II). $FeF_2$ – бесцветный, реш. $TiO_2$ (рутил), т. пл. 1100 °C; $FeF_2 \cdot 8H_2O$(к) – сине-зеленый; $FeCl_2$ – бесцветный, реш. $CdCl_2$, т. пл. 674 °C, т. кип. 1012 °C; $FeCl_2 \cdot 4H_2O$(к); $FeBr_2$ – светло-зеленый, реш. $CdI_2$, т. пл. 684 °C; $FeBr_2 \cdot 6H_2O$; $FeI_2$ – коричневый, реш. $CdI_2$, т. пл. 592 °C; $FeI_2 \cdot 4H_2O$(к); $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к) – бесцветный; $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$(к) – желтый; $FeCO_3$(к) – при 400 °C разл. на $Fe_3O_4$, CO и $CO_2$; $Fe_2SiO_4$(к) – минерал фаялит; $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$(к) – минерал гранат.

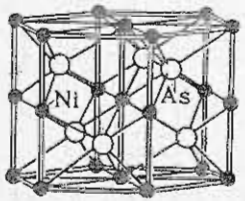



Рис. 3.105. Элементарная ячейка NiAs



Комплексы железа(II). $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$(к) – желтый, раств. в $H_2O$; $K_2[FeCl_4] \cdot 2H_2O$(к) – анион тетр., $d$(Fe–Cl) = 230 пм; нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5(NO)^+]$(к) – красный, анион – искаженный октаэдр, $d$(Fe–C) = 190; $d$(Fe–N) = 163; $d$(N–O) = 113, $d$(C–N) = 114 пм; это реактив на $S^{2-}$ и $SO_3^{2-}$ (появляется соответственно фиолетовая и красная окраска).

Соли кобальта(II). $CoF_2$ – розовый, реш. $TiO_2$ (рутил), т. пл. 1200 °C; $CoCl_2$ – голубой, реш. $CdCl_2$, т. пл. 740 °C, т. кип. 1049 °C; $CoBr_2$ – зеленый, реш. $CdI_2$, т. пл. 687 °C; $CoBr_2 \cdot 6H_2O$(к) – красный; $CoI_2$ – черный, реш. $CdI_2$, т. пл. 520 °C; $CoI_2 \cdot 6H_2O$(к) – красный; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(к) – красный; $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к) – красный; $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$(к) – красный.

Комплексы кобальта(II). $(NH_4)_2[Co(CO_3)_2]$(к) – красный, мало раств. в $H_2O$; $K_2[Co(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ – красно-коричневый.

Соли никеля(II). $NiF_2$ – желтый, т. пл. 1160 °C, реш. $TiO_2$ (рутил); $NiF_2 \cdot 6H_2O$(к) – зеленый; $NiCl_2$ – желтый, реш. $CdCl_2$, т. пл. 1001 °C; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$(к) – зеленый; $NiBr_2$ – коричневый, реш. $CdCl_2$, т. пл. 963 °C; $NiBr_2 \cdot 6H_2O$(к) – зеленый; $NiI_2$ – темно-зеленый, т. пл. 797 °C; $NiI_2 \cdot 6H_2O$(к) – зеленый; $Ni(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$(к) – сине-зеленый; $NiSO_4$(к) – желтый; $Ni(NO_3)_2$(к) – светло-зеленый; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(к) – зеленый; $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$(к) – зеленый, при 200 °C обезвоживается; $Ni(CN)_2$(к) – желтый, состоит из плоских слоев (рис. 3.106), при 420 °C со взрывом разл. на Ni, $N_2$ и C. При действии $NH_3$ и $C_6H_6$ на $Ni(CN)_2$ образуется клатрат $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ (рис. 3.107).

Комплексы никеля(II). $M_2^I[Ni(C_2O_4)_2]$(к), $M_2^I[NiCl_4]$(к) – зеленые, анион тетр., $Na_2[Ni(CN)_4]$(к) – желтый, в реш. имеются столбики из плоских квадратных анионов, $d$(Ni–C) = 186 пм, $d$(C–N) = 113 пм.

Сэндвичи. $[Co(C_5H_5)_2]$(к) – фиолетовый; $[Ni(C_5H_5)_2]$(к) – ярко-зеленый.

**w = + 3**

Гидроксиды. $Fe(OH)_3$ – ПР = $10^{-38}$; $Co(OH)_3$ – ПР = $10^{-45}$.

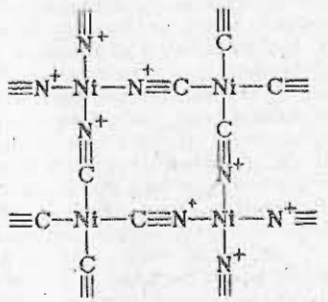


Рис. 3.106. Слой атомов в кристаллической решетке $Ni(CN)_2$

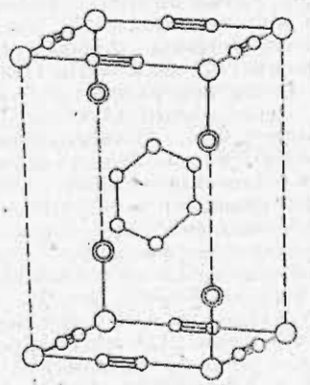



Рис. 3.107. Элементарная ячейка $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$

Соли железа(III). $FeF_3$(к) – светло-зеленый, возг. при $t > 1000$ °C; $FeF_3 \cdot 4H_2O$(к) – бесцветный; $FeBr_3$(к) – коричневый, разл. при 100 °C на $FeBr_2$ и $Br_2$; $FeBr_3 \cdot 6H_2O$(к) – красный; $Fe(ClO_4)_3$(к) – бесцветный; $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$(к) – розовый; $Fe_2(SO_4)_3$(к) – бесцветный, образует кристаллогидраты с 6, 7 и $9H_2O$.

Комплексы железа(III). $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$(к); $M_3[FeF_6]$(к); $H_3[FeF_6] \cdot 3H_2O$(к); $M[FeCl_4]$(к).

Комплексы кобальта(III). $[Co(NH_2OH)_6]Г_3$ – желтые; $[CoEn_3]Г_3$ – желтые; $K_3[Co(OH)_4]$ – зеленый; $H_3[Co(CN)_6] \cdot H_2O$ – бесцветный, сильная кислота; $[Co(NH_3)_5(SCN)]Cl_2$ – оранжевый; $K_3[Co(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$ – желтый; *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ – зеленый, *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ – фиолетовый; $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ – красный; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ – желто-коричневый; $[CoEn_2Cl_2]Cl$ – зеленый; $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$ – розовый. Все эти соединения кристаллические.

Фтороникелаты(III). $M_3[NiF_6]$(к) – фиолетовые, анион окт.; $[Co(C_5H_5)_2]Г$(к) – желтые (соли кобальтициния), $[Co(C_5H_5)_2]OH$ – сильное основание.

**$w = +4$**

Гидроксиды. $CoO_2 \cdot xH_2O$, $NiO_2 \cdot xH_2O$ – черные.

Ферраты(IV). $M^{2+}FeO_3$(к); $M_4^{2+}FeO_4$(к); $Ba_3FeO_5$(к) – черный.

Кобальтаты(IV). $M_4^{II}CoO_4$; $Ba_2CoO_4$(к) – красно-коричневый, анион тетр., $d(Co-O) = 180$ пм.

Никелаты(IV). $M_2NiO_3$(к) – черные; $M_2NiF_6$(к) – красные, реш. $K_2[PtCl_6]$, $d(Ni-F) = 178$ пм.

**$w = +5$**

Феррат(V) калия $K_3FeO_4$(к) – черный; кобальтат(V) калия $K_3CoO_4$(к) – темно-синий.

## 8.7. ПОДГРУППА VIIIБ: СЕМЕЙСТВО ПЛАТИНЫ (РУТЕНИЙ, РОДИЙ, ПАЛЛАДИЙ, ОСМИЙ, ИРИДИЙ, ПЛАТИНА)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Из платиновых металлов наибольшее практическое значение имеют палладий и платина, в меньшей степени используется осмий. В наиболее распространенных соединениях платиновые металлы проявляют следующие степени окисления: рутений и осмий +4 и +8 ($RuO_2$, $RuO_4$, $OsO_2$, $OsO_4$), родий и иридий +3 и +4 ($Rh_2O_3$, $RhO_2$, $Ir_2O_3$, $IrO_2$), палладий +2 ($PdCl_2$, комплексы $Pd^{+2}$), платина +2 (комплексы $Pt^{+2}$) и +4 ($PtCl_4$, $H_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$).

**2. Природные ресурсы.** Платиновые металлы всегда встречаются вместе. Это очень редкие элементы, их общее содержание в земной коре составляет $\approx 10^{-6}$%. Платиновые металлы встречаются в природе в свободном состоянии. Так называемая самородная платина содержит $\approx 80$% Pt, $\approx 10$% других платиновых металлов, $\approx 10$% Fe, Au, Cu и других примесей. В небольших количествах платина и ее аналоги сопутствуют меди и никелю. При электролитической очистке этих металлов образуется шлам, содержащий платиновые металлы (и золото).

Наиболее редкий среди платиновых металлов рутений. Он открыт в 1844 г. К. К. Клаусом (Казань). Это был первый элемент, названный в честь родной ученому страны (Ruthenia – средневековое латинское название России).

**3. Получение.** Основной источник извлечения платиновых металлов – это самородная платина, а также шлам электролитического производства меди и никеля. Переработка самородной платины и содержащих платиновые металлы шламов состоит из многих химических операций. Это обусловлено близостью свойств платиновых металлов и поэтому трудностью их разделения. Кроме того, поскольку каждый из платиновых металлов имеет свои области применения, необходимо выделение элементов в возможно более чистом виде; использование сплава, содержащего все платиновые металлы, нецелесообразно.



Применяются различные методы переработки самородной платины. Все они начинаются с обработки ее царской водкой, при этом платиновые металлы (осмий и иридий частично остаются в виде осадка «осмиридия») переходят в раствор, окисляясь до $H_2[Э^{+4}Cl_6]$. В частности, реакция с участием платины протекает следующим образом:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \longrightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Затем обработкой слабыми восстановителями элементы (кроме платины) переводят в более низкие степени окисления, а платину осаждают в виде малорастворимого комплекса – хлороплатината(IV) аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (другие металлы остаются в растворе). При нагревании этот комплекс разлагается с выделением порошкообразного металла:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \longrightarrow Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

Сплавлением или спеканием порошка получают компактную платину, обычно она содержит 99,7–99,8% Pt. Для получения металла высокой чистоты полученную платину снова растворяют в царской водке и повторно осаждают $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Так получают металл, содержащий 99,94% Pt. Особо чистую платину готовят методом зонной плавки переосажденного металла. Из «осмиридия» и раствора, оставшегося после выделения $(NH_4)_2[PtCl_6]$, получают другие платиновые металлы.

**4. Свойства.** Элементные вещества подгруппы платины – белые блестящие металлы. По механическим свойствам платиновые металлы заметно различаются. Платина очень мягкая, легко вытягивается в тончайшую проволоку и прокатывается в фольгу. Почти такой же мягкий палладий. Иридий – твердый и прочный. Осмий и рутений – хрупкие. Осмий можно раздробить в ступке в порошок.

Платиновые металлы относят к благородным металлам. При комнатной температуре они не подвергаются коррозии, в компактном состоянии не реагируют с большинством кислот (или реагируют очень медленно) и растворяются только в царской водке (за исключением Ir), что обусловлено образованием прочных комплексов $H_2[ЭCl_6]$. Наибольшей химической стойкостью обладает платина. Как в компактном состоянии, так и в виде порошка, она не реагирует с кислородом даже при очень сильном нагревании.

Все платиновые металлы поглощают в больших количествах водород, который образует с ними металлические твердые растворы. Исключителен в этом отношении палладий. При слабом нагревании он интенсивно поглощает водород с образованием металлической фазы, состав которой при избытке водорода и высоком его давлении приближается к PdH; при атмосферном давлении, а также при электрохимическом насыщении палладия водородом образуется фаза, близкая по составу к $Pd_2H$. Нагретая выше 250 °C палладиевая мембрана легко пропускает водород, другие газы через нее не проходят.

Платиновые металлы обладают исключительно высокой каталитической активностью. Обычно их используют в высокодисперсном состоянии, а платину – в виде так называемой платиновой черни, которую получают химическим или электрохимическим восстановлением хлороплатината. В качестве катализаторов чаще всего применяют платину и палладий, последний, в частности, является мощнейшим катализатором гидрирования, особенно активен коллоидный палладий.

Некоторые свойства платиновых металлов указаны в табл. 3.12.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Ru $4d^75s^1$; Rh $4d^85s^1$; Pd $4d^{10}$; Os $4f^{14}5d^66s^2$; Ir $4f^{14}5d^76s^2$; Pt $4f^{14}5d^96s^1$. Проявляемая Ru и Os высшая степень окисления +8 отвечает вовлечению в образование связи всех $s$- и $d$-электронов этих атомов. В атомах элементов, следующих за Ru и Os, благодаря увеличению заряда ядра связь электронов с ядром упрочняется, и поэтому для этих элементов более устойчивы низкие степени окисления.

*Таблица 3.12. Некоторые свойства платиновых металлов*

| Металл | Т.пл., °С | Т.кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Ru | 2250 | ≈4200 | 12,4 | +0,45 ($Ru^{2+}/Ru$) |
| Rh | 1963 | ≈3700 | 12,4 | +0,6 ($Rh^{2+}/Rh$) |
| Pd | 1554 | ≈2940 | 12,0 | +0,987 ($Pd^{2+}/Pd$) |
| Os | 3030 | ≈5000 | 22,6 | |
| Ir | 2447 | ≈4380 | 22,7 | +1,0 ($Ir^{3+}/Ir$) |
| Pt | 1772 | ≈3900 | 21,5 | +1,188 ($Pt^{2+}/Pt$) |

При нагревании рутений и осмий в порошкообразном состоянии взаимодействуют с кислородом, образуя оксиды $RuO_2$ и $OsO_4$, с компактными металлами реакция идет медленно. Своеобразно ведут себя по отношению к кислороду Rh, Ir и Pd; при температуре красного каления они окисляются (быстрее в порошкообразном состоянии) до оксидов $Rh_2O_3$, $IrO_2$, PdO, однако выше температуры красного каления эти оксиды становятся термодинамически неустойчивыми и металлы перестают реагировать с кислородом.

Платиновые металлы разрушаются при нагревании со щелочами в присутствии кислорода, поскольку их оксиды амфотерны. Поэтому в платиновой посуде нельзя плавить щелочи, для этого используют железную, никелевую или серебряную посуду. Платиновые изделия нельзя нагревать во внутреннем конусе пламени газовой горелки и в коптящем пламени, так как с углеродом платина легко образует карбид и разрушается.

Только платина и иридий вполне стойки к действию $HNO_3$ и конц. $H_2SO_4$, остальные платиновые металлы медленно реагируют с этими кислотами (в виде порошка быстрее). Все платиновые металлы при нагревании реагируют с хлором. Жидкий бром медленно взаимодействует с платиной уже при комнатной температуре. При нагревании платиновые металлы реагируют с серой, фосфором, кремнием и другими простыми веществами.

Для платиновых металлов характерны различные степени окисления, особенно много их известно для рутения. Он проявляет все степени окисления от 0 до 8, причем окислительно-восстановительные реакции с участием $Ru^{+n}$ происходят сравнительно легко. Поэтому простые (некомплексные) соединения рутения обычно трудно получить в чистом виде.

Известно очень много комплексов рассматриваемых элементов. Связь металл–лиганд в них обычно прочнее, чем в комплексных соединениях Fe, Co, Ni. Это обусловлено большим зарядом ядер атомов платиновых элементов и уменьшенными в результате *d*- и *f*-сжатия радиусами ионов. Простых соединений рассматриваемых элементов известны десятки, а комплексных – тысячи. В растворах существуют только комплексные ионы платиновых металлов. Большой вклад в химию комплексных соединений платиновых металлов внесли работы отечественных ученых К. К. Клауса, Л. А. Чугаева, И. И. Черняева, А. А. Гринберга и др.

*5.* Соединения. Из огромного числа известных соединений платиновых металлов ниже рассмотрены лишь немногие, которые широко используют в химической практике.

Исходным веществом для получения соединений палладия обычно служит хлорид $PdCl_2$ – гигроскопичные кристаллы, т. пл. 680 °С (часто используют кристаллогидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$). Кристаллическая решетка $PdCl_2$ состоит из лент, образованных соединенными друг с другом квадратами $PdCl_4$, $d$(Pd–Cl) = 231 пм. Получают $PdCl_2$ действием хлора на палладиевую чернь при температуре красного каления или растворением гидроксида палладия(II) в хлороводородной кислоте.

Ион $Pd^{2+}$ имеет конфигурацию $d^8$. Как указывалось при рассмотрении соединений $Ni^{2+}$ (см. разд. 8.6), такая конфигурация обусловливает плоское



квадратное строение комплексов. В соединениях $Pd^{+2}$ действие данного фактора проявляется сильнее, чем для $Ni^{+2}$.

Замечательной особенностью $PdCl_2$ является его способность реагировать в водном растворе с монооксидом углерода:

$$PdCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

Только $Pd^{2+}$ восстанавливается оксидом углерода до металла при комнатной температуре. Данную реакцию используют для обнаружения CO.

Поскольку комплексы $Pd^{+2}$ плоские квадратные, для них возможна *цис-транс*-изомерия, например, для $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ известны желто-коричневый *цис*-изомер и оранжевый *транс*-изомер. Существует и координационный изомер того же состава $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ (соль Вокелена).

Для платины наиболее устойчива степень окисления +4. Из ее соединений часто используют гексахлороплатиновую(IV) кислоту $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, которую получают растворением платины в царской водке с последующим упариванием полученного раствора. Это желтое гигроскопичное вещество. При 360 °С теряет воду и HCl и превращается в $PtCl_4$ (красно-коричневые кристаллы).

$H_2[PtCl_6]$ – сильная кислота. Получено много ее солей; соли $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $NH_4^+$ мало растворимы в воде. Строение кристаллической решетки $K_2[PtCl_6]$ показано на рис. 3.108. При действии щелочи на раствор $H_2[PtCl_6]$ происходит последовательное замещение ионов $Cl^-$ в анионе $[PtCl_6]^{2-}$ на ионы $OH^-$. Если для реакции щелочь взята в избытке, то образуются светло-желтые соли $M_2[Pt(OH)_6]$. При кипячении раствора, содержащего $H_2[PtCl_6]$ и $Na_2CO_3$, выпадает осадок амфотерного гидратированного оксида $PtO_2 \cdot nH_2O$.

Известно много комплексов $Pt^{+4}$. Координационное число $Pt^{+4}$, как правило, равно 6, комплексы имеют октаэдрическое строение.

$Pt^{+4}$ легко восстанавливается до $Pt^{+2}$, например:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow (NH_4)_2[PtCl_4] + 2NH_4Cl + 2CO_2$$

При действии на полученный комплекс аммиака происходит частичное замещение лиганда $Cl^-$ на $NH_3$:

$$(NH_4)_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_4Cl$$

Комплексное соединение $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (неэлектролит) существует в виде двух изомеров. Растворимость одного из них в воде растет с повышением температуры, другого – уменьшается. Выяснить, какой из этих изомеров *цис-*, какой *транс-* удалось в 1936 г., спустя много десятилетий после их получения (строение установлено путем измерения дипольных моментов). *Цис*-изомер ($\mu \neq 0$) носит название «соль Пейроне».

В чистом виде выделена тетрацианоплатиновая(II) кислота $H_2[Pt(CN)_4]$ (красная окраска). Это устойчивая сильная кислота, получены многие ее соли. Все комплексы $Pt^{+2}$ имеют плоскую квадратную структуру, что связано с электронной конфигурацией $d^8$ (для $Pt^{+2}$ еще более сильно действуют факторы, обусловливающие квадратное строение комплексов $Ni^{+2}$ и $Pd^{+2}$).

Из соединений осмия получен высший оксид $OsO_4$ нагреванием порошкообразного осмия в присутствии кислорода. Это

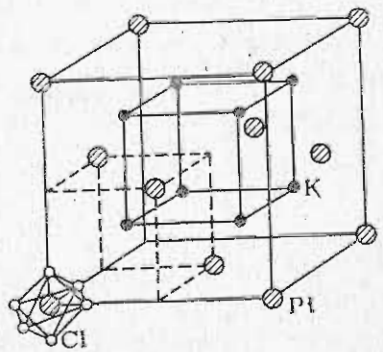



Рис. 3.108. Элементарная ячейка $K_2[PtCl_6]$

вполне стойкое соединение ($\Delta G^\circ = -299$ кДж/моль), образует большие светло-желтые кристаллы, т. пл. 39,5 °С. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Молекула $OsO_4$ тетраэдрическая, $d$(Os–O) = 174 пм.

При растворении $OsO_4$ в воде образуется комплекс $H_2[OsO_4(OH)_2]$. Реакция раствора нейтральная, так как первая и вторая константы кислотной диссоциации данного соединения очень малы (равны соответственно $10^{-12}$ и $10^{-15}$, а константа основной диссоциации равна $10^{-15}$). При действии концентрированных растворов щелочей на эту комплексную кислоту могут быть получены ее соли – красные осматы(VIII) $M_2[OsO_4(OH)_2]$.

**6. Применение.** Несмотря на то, что платиновые металлы очень дороги (это драгоценные металлы, более дорогие, чем золото), они имеют широкое применение.

В любой современной химической лаборатории имеется значительный запас изделий из платины – тигли, чашки, проволока, фольга и др. Многие аналитические операции проводят, используя платиновую посуду. Так, химический анализ силикатов обычно начинается с растворения их во фтороводородной кислоте, для этого необходимы платиновые тигли и чашки.

Платина-платинородиевая термопара Pt – (Pt + 10% Rh) применяется для измерения температур до ≈1400 °С, другими способами точно измерить температуру выше 1100 °С трудно. Исследования при высоких температурах, в частности, установление диаграмм состояния металлических и других систем, проводятся с использованием платина-платинородиевой термопары. Широко используют также платиновые термометры сопротивления.

Платинородиевый сплав применяют в качестве катализатора окисления аммиака в производстве $HNO_3$.

Платина легко впаивается в стекло, это очень удобно при проведении многих научных исследований, особенно при разработке электровакуумных приборов и материалов. Платиновые и платинированные электроды широко применяют в электрохимических производствах и научной работе.

Платина – единственный материал, совершенно не взаимодействующий с расплавленным стеклом. Стеклянные нити в производстве стекловолокна вытягивают из платинородиевых лодочек (93% Pt), каждая массой 2–3 кг. При изготовлении в СССР зеркала самого большого в мире телескопа диаметром 6 м несколько сотен тонн расплавленного стекла было вылито по платиновой трубе в платиновую ванну и остывало там два года.

Платину и ее сплавы используют для изготовления ряда хирургических инструментов.

Из платины можно вытягивать тончайшую проволоку (толщиной около одного микрометра и тоньше), необходимую для различных физико-химических измерений. Из 1 г платины можно получить 500 км такой проволоки!

Платиноиридиевый сплав (90% Pt) исключительно химически стоек и очень тверд. Из этого сплава, в частности, изготавливают тигли для выращивания монокристаллов лазерных материалов. Для повышения твердости платиновых сплавов в них добавляют осмий. Из сплавов Ir–W изготавливают термопары, предназначенные для измерения температур до 2000–2300 °С.

Все платиновые металлы, их сплавы и соединения используют в качестве катализаторов во многих органических синтезах. Палладиевая мембрана, пропускающая только водород – незаменимое приспособление в ряде физико-химических измерений.

*Дополнение*

$w = 0$

Металлы. Ru – реш. Mg, $d$(Ru–Ru) = 267 пм; Rh – реш. Cu, $d$(Rh–Rh) = 268 пм; Pd – реш. Cu, $d$(Pd–Pd) = 274 пм; Os – реш. Mg, $d$(Os–Os) = 270 пм; Ir – реш. Cu, $d$(Ir–Ir) = 270 пм; Pt – реш. Cu, $d$(Pt–Pt) = 278 пм.

Карбонилы. $[Ru(CO)_5]$ (ж) – бесцветный, молекула – тригон. бипирамида, т. пл. –22 °С; $[Ru_5(CO)_{15}C]$ – строение такое же, как у аналогичного соединения Fe (см. дополнение к разд. 8.6); $[Rh_2(CO)_8]$ (к) – светло-зеленый; $[Os(CO)_5]$ (ж) – бесцветный, т. пл. –15 °С; $[Os_3(CO)_{12}]$ – желтый, т. пл. 224 °С, возг. при 130 °С, треугольный кластер, содержащий три связанных атома Os, $d$(Os–Os) = 288 пм; $[H_2Os(CO)_4]$ – бесцветный, т. пл. 149 °С; $[Ir_2(CO)_8]$ (к) – желто-зеленый, возг. при 160 °С; $[Ir_4(CO)_{12}]$ (к) – ярко-желтый, разл. при 210 °С, тетр. кластер; $[Pt(CO)_2]_n$ (к) – коричневый; $Na_2[Pt_3(CO)_6]_n$, $n = 2\text{–}5$, кластер.

Галогенофосфинаты. $[Rh(PF_3)_4]_2$ (к) – оранжевый; $[Pt(PF_3)_4]$ (ж) – бесцветный, т. пл. –15 °С, разл. при 90 °С.

Тетрацианопалладат(0) калия $K_4[Pd(CN)_4]$ (к) – желтый; пентаммминоиридий(0) $[Ir(NH_3)_5]_2$ (к) – желтый, кластер, разл. при 90 °С на Ir и $NH_3$.

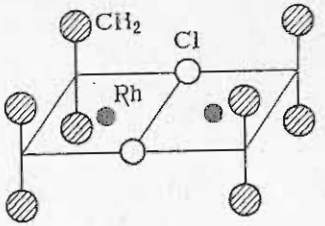


Рис. 3.109. Структура $[Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4]$

$w = +1$

Карбонилгалогениды. $[Ru(CO)Br]$ (к) – бесцветный; $[Os(CO)_4Br]$ (к) – желтый, возг. при 100 °С; $[Ir(CO)_3Г]_n$ (к) (Г = Cl, Br, I) – коричневые, возг. при 100 °С.

Полусэндвичи. $[Ru(CO)_2(C_5H_5)]$ – оранжевый, т. пл. 185 °С; $[Os(CO)_2(C_5H_5)]_2$ – желтый, т. пл. 197 °С.

Галогениды. IrCl (к) – красный; PtCl (к) – светло-зеленый.

Комплексы. $[Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4]$ – $\pi$-комплекс (рис. 3.109); $[Os(NH_3)_6]Br$ (к) – желтый.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. $Ru(OH)_2$ – коричневый; $Rh(OH)_2$ – синий; PdO (к) – черный; $Pd(OH)_2 \cdot xH_2O$ – бурый, амфотерный; OsO – черный порошок; PtO (к) – серо-фиолетовый; $Pt(OH)_2 \cdot xH_2O$ – красный.

Соли. $RuCl_2$ (к) – коричневый; $RhCl_2$ (к) – красный; $OsCl_2$ (к) – коричневый; $IrCl_2$ (к) – коричневый; $PtCl_2$ (к) – светло-коричневый; $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ (к) – красно-коричневый; $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (к) – желтый; $Pd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (к) – коричневый; $Pt(CN)_2$ (ам) – желтый; PdS – темно-коричневый; PtS – черный; платинат(II) натрия $Na_2PtO_2$ – серый порошок.

Комплексы. $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ (к) – оранжевый; $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$ (к) (рис. 3.110*а*); $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) – бесцветный; $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (к) – бесцветный; $[PdCl(CH_2{=}{=}CH{=}{=}CH_2)]_2$ – $\pi$-комплекс (см. рис. 3.110*б*); $[Os(NH_3)_5N_2]Cl_2$ (к) – желтый, группа Os–N≡N линейная; $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) – бесцветный; $[PtCl_2(CO)]_2$ (рис. 3.110*в*) – желтый, т. пл. 195 °С; $Na_2[PtCl_4] \cdot 4H_2O$ (к) – красный; $K_2[Pt(SCN)_4]$ (к) – красный; $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ (к) – темно-зеленый (соль Магнуса).

Карбонилгалогениды. $[Ru(CO)_2Cl_2]$ (к) – желтый; $[Ir(CO)_2Г_2]$ (к) – (Г = Cl, Br, I) – бесцветные или желтые.

Сэндвичи. $[Ru(C_5H_5)_2]$ – желтый, $d$(Ru–C) = 220 пм, т. пл. 196 °С; $[Os(C_5H_5)_2]$, $d$(Os–C) = 222 пм.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. $Ru(OH)_3 \cdot xH_2O$ – коричневый; $Rh_2O_3$ – серый порошок; $Rh(OH)_3 \cdot H_2O$ – желтый; $Ir_2O_3$ – темно-синий порошок; $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ – зеленый; $Pt_2O_3$ – коричневый порошок.

Галогениды. $\beta$-$RuCl_3$ – коричневый порошок; $RhCl_3$ (к) – красный; $PdF_3$ (к) – черный; $OsCl_3$ (к) – коричневый, возг. при 350 °С; $OsCl_3 \cdot 3H_2O$ (к) –

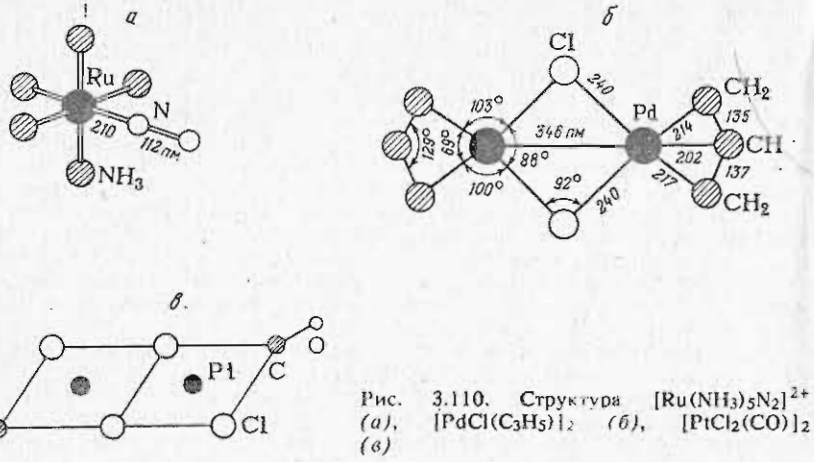



Рис. 3.110. Структура $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ *(а)*, $[PdCl(C_3H_5)]_2$ *(б)*, $[PtCl_2(CO)]_2$ *(в)*

темно-зеленый; $IrF_3$(к) – черный, реш. $ReO_3$, $d$(Ir–F) = 201 пм; $IrCl_3$(к) – зеленый; $IrBr_3$(к) – коричневый; $IrI_3$(к) – черный.

Другие соли. $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$(к) – желтый; $Ir_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$(к) – желтый; $Pt_2S_3$ – серый порошок.

Комплексы. $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$(к) – бесцветный; $2PdCl_3 \cdot 4NH_3$, имеет строение $[Pd^{+2}(NH_3)_2Cl_2][Pd^{+4}(NH_3)_2Cl_4]$ (рис. 3.111); $[Os(NH_3)_6]Cl_3$(к) – бесцветный; $M_2[Ir(C_2O_4)_3]$(к) – желтые; $K_3[IrCl_6] \cdot H_2O$(к) – зеленый; $K_2[IrCl_5(H_2O)]$(к) – оранжевый; $K[IrBr_5(NO)]$(к) – коричневый; $[Ir(NH_3)_6]Г_3$(к); $H[Pt(SO_4)_2] \cdot 5H_2O$(к) – оранжевый, кислота.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. $RuO_2$(к) – черный, реш. $TiO_2$ (рутил); $RuO_2 \cdot xH_2O$ – черный; $RhO_2 \cdot xH_2O$ – темно-зеленый; $PdO_2 \cdot xH_2O$ – темно-красный; $OsO_2$(к) – темно-коричневый, реш. $TiO_2$ (рутил); $Os(OH)_4$ – черный; $IrO_2$(к) – черный, реш. $TiO_2$ (рутил); $Ir(OH)_4$ – темный сине-фиолетовый; $PtO_2$(к) – черный; $PtO_2 \cdot nH_2O$, $n = 1$ (черный), $n = 2$ (коричневый), $n = 3$ (желтый), $n = 4$ (белый); $PtO_2 \cdot 4H_2O$, или $H_2[Pt(OH)_6]$.

Галогениды. $RuF_4$(к) – желтый; $RhF_4$(к) – красный; $RuCl_4 \cdot 5H_2O$(к) – красный; $OsCl_4$(к) – коричневый, возг. при 650 °С; $IrF_4$ – желтый, т. пл. 106 °С, возг. при 180 °С; $PtF_4$(к) – коричневый; $PtCl_4$(к) – красно-коричневый, гигроскопичен, раств. в $H_2O$.

Другие соли. $Na_2IrO_3$(к) – черный; $Na_4Ir_3O_8$(к) – черный; $M_2[Pt(OH)_6] \cdot H_2O$ – желтые; $Pd(NO_3)_4$(к) – коричневый; $PtS_2$(к) – коричневый.

Комплексы. $K_2[PdCl_6]$(к) – красный; *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_4]$(к) – оранжево-красный; $Na_2[OsF_6]$(к) – бесцветный; $M_2[IrF_6]$(к) – красные; $Na_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$(к) – красный; $K_2[IrCl_6(C_2H_4)_2]$(к) – красный; $M_2[PtF_6]$(к) – желтые; $H_2[Pt(CN)_6] \cdot 2H_2O$(к) – бесцветная, сильная кислота; $K_2[Pt(CN)_6]$(к) – светло-желтый; *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$(к) – желто-зеленый (соль Жерара).

$w = +5$

Фториды. $RuF_5$ – зеленый, т. пл. 86 °С, в газовой фазе состоит из молекул $RuF_5$, в кристаллическом состоянии – тетрамер (рис. 3.112);



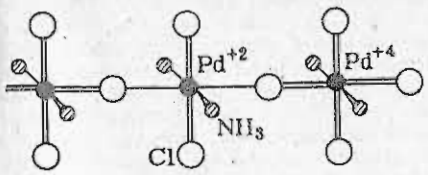



Рис. 3.111. Структура $PdCl_3 \cdot 2NH_3$

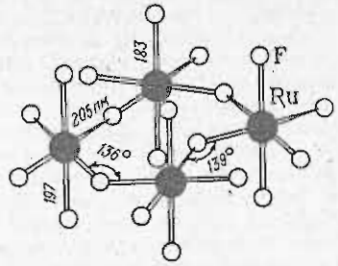



Рис. 3.112. Структура $RuF_5$

$RhF_5$(к) – красный; $OsF_5$ – сине-голубой, т. пл. 70 °С, т. кип. 226 °С; $IrF_5$ – желтый, структура аналогична $RuF_5$, т. пл. 104 °С; $PtF_5$ – красный, структура аналогична $RuF_5$, т. пл. 80 °С.

Соли. $Na_3RuO_4$ – голубой порошок; $KIrO_3$(к) – черный.

Комплексы. $Cs[RhF_6]$(к) – красно-коричневый; $M[IrF_6]$(к) – розовые; $M[PtF_6]$(к) – желто-коричневые.

$w = +6$

$PtO_3$ – красно-коричневый.

Фториды. $RhF_6$ – темно-красный, т. пл. 70 °С; $OsF_6$(к) – желтый; $IrF_6$ – желтая стекловидная масса, т. пл. ≈ 44 °С, т. кип. 53 °С, молекула окт.; $PtF_6$ – красный, т. пл. 61 °С, т. кип. 69 °С, очень сильный окислитель.

Другие соли. $K_2RuO_4 \cdot 2H_2O$(к) – зеленый; $K_2[OsO_2(OH)_4]$(к) – фиолетовый.

$w = +7$

Рутенат(VII) калия $KRuO_4$(к) – черный; оксофторид $OsOF_5$ – зеленый, т. пл. 60 °С, т. кип. 100 °С.

$w = +8$

α-$RuO_4$ – желтый, т. пл. 25 °С, т. кип. ≈ 108 °С, при нагревании до 100 °С разл. со взрывом на $RuO_2$ и $O_2$, молекула тетр. Оксофторид $OsO_3F_2$ – оранжевый, т. пл. 172 °С. Оксофтороосматы(VIII) $M[OsO_3F_3]$(к) – оранжевые.

## 8.8. ПОДГРУППА IБ (МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для меди характерна степень окисления +1 ($Cu_2O$, CuCl, CuI, $Cu_2S$) и +2 (CuO, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, CuS, $Cu_2(OH)_2CO_3$; для серебра +1 ($Ag_2O$, $AgNO_3$, AgГ, Г = Cl, Br, I); для золота +3 ($AuCl_3$, $H[AuCl_4]$).

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет Cu $4{,}7 \cdot 10^{-3}$%, Ag $7 \cdot 10^{-6}$%, Au $5 \cdot 10^{-8}$%. Медь в основном находится в земной коре в виде сульфидных руд. Главные минералы, содержащие медь: халькопирит $CuFeS_2$, халькозин (медный блеск) $Cu_2S$, ковеллин CuS, малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$. Встречается (но редко) самородная медь. Наиболее крупные медные самородки имеют массу в сотни килограммов.

Самородное серебро также встречается редко. Главным образом, природное серебро находится в виде сульфидных минералов (аргентит – «серебряный

блеск» $Ag_2S$ и др.), которые обычно содержатся как примесь в полиметаллических рудах (спутники Cu, Ni, Pb).

Золото, наоборот, встречается преимущественно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц. Иногда (редко) встречаются золотые самородки массой до десятка килограммов. Продуктом разрушения таких пород является золотоносный песок. Золото, так же как и серебро, может быть примесью в полиметаллических рудах, но содержание в них Au меньше, чем Ag.

**3. Получение.** Медь используется с древнейших времен и богатые месторождения ее в основном выработаны, поэтому часто приходится извлекать Cu из очень бедных руд. Рентабельной является переработка руды, содержащей 0,2% Cu (обычно содержание Cu в руде составляет ≈ 1%). Основными примесями медных руд являются кварц $SiO_2$ и силикаты, а также соединения железа, главным образом, $FeS_2$. Необходимость отделения большого количества примесей осложняет производство меди.

Применяется несколько вариантов пирометаллургического производства меди. Эти методы основаны на том, что оставшиеся после обогащения $FeS_2$ и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди $Cu_2S$ и CuS. В распространенном методе концентрат руды с добавкой флюса $SiO_2$ подвергают окислительной плавке в отражательной печи при нагревании факелом горящего газа или при сжигании угольной пыли. При этом происходят следующие процессы: окисление значительной части связанной с железом серы до диоксида серы (который направляют на получение $H_2SO_4$), переход $Fe^{+2}$ в шлак $Fe_2SiO_4$, разложение $FeS_2$ на FeS и серу (которая окисляется до $SO_2$). Неокисленными остаются $Cu_2S$ и некоторое количество FeS. В результате в печи образуются два жидких слоя – сверху более легкий шлак, а внизу – расплав, состоящий из FeS и $Cu_2S$ (штейн). Шлак сливают, а жидкий штейн переливают в конвертер, в который добавляют флюс и вдувают воздух. Конвертер для выплавки меди аналогичен используемому для получения стали, только воздух в него подается сбоку (при подаче воздуха снизу медь сильно охлаждается и затвердевает). В конвертере сульфид железа превращается в оксид, который переходит в шлак и образуется расплавленная медь:

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$
$$2FeO + SiO_2 \longrightarrow Fe_2SiO_4$$
$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$
$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

Шлак сливают, затем выливают медь. Ее подвергают огневому рафинированию – окислительной плавке в присутствии флюсов. При этом содержащиеся в меди примеси частично переходят в шлак. В результате получают медь, содержащую 99,3–99,6% Cu. Ее очищают электролизом (аноды – пластины из меди, подвергаемой очистке, катоды – тонкие листы чистой меди; электролит – раствор $CuSO_4$ с добавкой кислоты $H_2SO_4$, предотвращающей образование у катода основных солей). На катоде выделяется чистая медь (99,95–99,99% Cu), а содержащиеся в исходной меди примеси частично переходят в раствор (металлы, стоящие до Cu в ряду стандартных потенциалов), частично выпадают в виде шлама на дно ванны. Шлам содержит Ag, Au, платиновые металлы, Se, Te, As. Стоимость получаемых из шлама благородных металлов вполне окупает затраты на проведение электролиза.

Некоторое количество меди получают из бедных руд гидрометаллургическими методами. Для этого руду обрабатывают растворами, реагирующими с соединениями меди с образованием $Cu^{2+}(p)$, в частности, раствором $Fe_2(SO_4)_3$ обрабатывают руды, содержащие $Cu_2S$:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$$

Если руда содержит $Cu_2(OH)_2CO_3$ или оксиды меди, ее обрабатывают разб. $H_2SO_4$. Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролитическим методом.



Серебро выделяют из неочищенных металлов меди, свинца и других, в рудах которых всегда содержится примесь Ag. Так, серебро извлекается в процессе электрохимического рафинирования меди, оно переходит в анодный шлам. Для выделения серебра из чернового свинца к нему добавляют жидкий цинк, который образует с серебром (а также с золотом) ряд прочных интерметаллидов $Ag_2Zn_3$, $Ag_2Zn_5$, AuZn, $Au_3Zn$, $AuZn_3$. Эти интерметаллиды нерастворимы в жидком Pb, они всплывают на поверхность расплавленного свинца, образуя так называемую «серебристую пленку». Ее снимают со слоя жидкого свинца и затем отгоняют из нее цинк (т. кип. Zn 906 °C), а свинец удаляют в виде оксида, получаемого окислением на воздухе при нагревании. Полученное серебро очищают электролитическим методом. Оставшийся в свинце цинк удаляют окислительной плавкой свинца в присутствии щелочи.

Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой. Этот метод отделения основан на большой разности плотностей Au и $SiO_2$. Часто промывку совмещают с амальгамным способом выделения золота. Для этого промываемую породу вместе с водой пропускают над медными листами, покрытыми ртутью; частицы золота, не имеющие на поверхности оксидной пленки, мгновенно растворяются в ртути. Из полученной амальгамы (раствор Au в Hg) ртуть удаляют отгонкой.

Широко применяется химический способ извлечения золота из золотоносных пород обработкой их раствором цианида натрия (метод П. Р. Багратиона). Он основан на реакции:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Из полученного раствора Au выделяют с помощью цинка:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Для извлечения золота из растворов используют также ионообменные смолы.

**4. Свойства.** Медь, серебро и золото – мягкие блестящие металлы; медь имеет красноватую окраску, золото – желтую. Эти металлы могут быть получены в виде тончайшей проволоки или фольги. Обладают высокой электро- и теплопроводностью. Серебро – наиболее электропроводный из металлов. Некоторые свойства Cu, Ag и Au указаны в табл. 3.13.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Cu $3d^{10}4s^1$, Ag $4d^{10}5s^1$, Au $4f^{14}5d^{10}6s^1$. В атомах элементов Cu, Ag, Au происходит «провал» *s*-электрона, приводящий к полному заполнению электронами *d*-орбиталей. Благодаря наличию одного *s*-электрона во внешнем слое для этих элементов характерна степень окисления +1.

В образовании химических связей могут принимать участие также электроны с *d*-оболочки, поэтому медь проявляет устойчивую степень окисления +2, а золото +3.

Химическая активность металлов Cu, Ag, Au сравнительно невелика. С кислородом реагирует только медь, благородные металлы Ag и Au не окисляются кислородом даже при нагревании. При комнатной температуре медь практически не взаимодействует со фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида. При нагревании Cu и Ag реагируют с серой, образуя сульфиды $Cu_2S$ и $Ag_2S$. Хлориды $CuCl_2$, AgCl, $AuCl_3$ также образуются в результате взаимодействия элементных веществ при нагревании.

*Таблица 3.13. Некоторые свойства меди, серебра и золота*

| Металл | Т.пл., °C | Т.кип., °C | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 1085 | 2540 | 8,94 | +0,34 ($Cu^{2+}/Cu$) |
| Ag | 961,9 | 2170 | 10,50 | +0,799 ($Ag^+/Ag$) |
| Au | 1046 | 2947 | 19,32 | +1,498 ($Au^{3+}/Au$) |

Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот. Исключение представляет взаимодействие меди с очень конц. HCl, так как в результате комплексообразования потенциал меди значительно сдвигается в область отрицательных значений:

$$2Cu + 4HCl \longrightarrow 2H[CuCl_2] + H_2$$

Аналогичный окислительно-восстановительный процесс, обусловленный комплексообразованием, протекает в растворах цианидов:

$$2Cu + 4KCN + 2H_2O \longrightarrow 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2$$

Медь и серебро легко окисляются азотной кислотой:

$$3Cu + 8HNO_3(\text{разб.}) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Ag + 2HNO_3\ (\text{конц.}) \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Золото реагирует с селеновой кислотой:

$$2Au + 6H_2SeO_4 \longrightarrow Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$$

В азотной кислоте золото не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой (см. разд. 7.5.1).

Для элементов подгруппы IБ, как и других побочных подгрупп, наблюдается стабилизация высших степеней окисления с увеличением их порядкового номера. Ионы $Au^+$ в водных растворах диспропорционируют на $Au^0$ и $Au^{+3}$; в водной среде $Au^+$ существует только в виде прочных комплексов, например $[Au(CN)_2]^-$.

Для Cu, Ag, Au весьма характерно комплексообразование, причем связи металл–лиганд в комплексных соединениях этих металлов в значительной степени ковалентны. Доля ковалентной связи велика также в галогенидах этих металлов, поэтому они более легкоплавки и летучи, чем галогениды элементов подгруппы IA.

Медь и серебро обладают высокой каталитической активностью, в частности, высокодисперсное серебро – эффективный катализатор окисления многих органических веществ.

**5. Соединения.** Соединения элементов подгруппы IБ значительно различаются (различия большие, чем в предшествующих побочных подгруппах), поэтому рассмотрим их отдельно для каждого элемента.

С водородом медь непосредственно не взаимодействует. Легко разлагающийся гидрид меди(I) получают, действуя алюмогидридом лития на CuI в эфирном растворе:

$$4CuI + Li[AlH_4] \longrightarrow 4CuH + LiI + AlI_3$$

Менее чистый (содержащий воду) гидрид меди CuH получают при восстановлении сульфата меди фосфорноватистой кислотой $H_3PO_2$ в водном растворе. Гидрид меди – красно-бурый порошок, легко окисляющийся на воздухе.

С кислородом медь образует два оксида – черный CuO и красный $Cu_2O$. Оксид меди(II) CuO получается при нагревании меди до 400–500 °C в присутствии кислорода, выше 1100 °C CuO разлагается на $Cu_2O$ и $O_2$, поэтому при высокотемпературном окислении меди образуется $Cu_2O$. Оксид CuO удобно получать термическим разложением основного карбоната меди:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \longrightarrow 2CuO + H_2O + CO_2$$

Оксид меди(II) легко восстанавливается водородом:

$$CuO + H_2 \xrightarrow{300\ ^\circ C} Cu + H_2O$$

Оксид меди(I) $Cu_2O$ готовят, добавляя к раствору $CuSO_4$ щелочь и восстановитель – глюкозу, гидразин или гидроксиламин (при нагревании). Сначала выпадает желтый осадок высокодисперсного $Cu_2O$, который довольно быстро превращается в красный $Cu_2O$, состоящий из более крупных частиц.



Оба оксида меди $Cu_2O$ и CuO не взаимодействуют с водой. С кислотами реагируют с образованием солей $Cu^+$ и $Cu^{+2}$. Легко растворяются в водном растворе $NH_3$ с образованием комплексных соединений:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_2]OH\ \text{(бесцветный)}$$

$$CuO + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2\ \text{(темно-синий)}$$

Вторая реакция используется для очистки газов от примеси кислорода: газ подают в сосуд с медными стружками, залитыми раствором $NH_3$, кислород окисляет медь, образовавшийся CuO сразу растворяется и поверхность меди остается чистой, способной далее реагировать с $O_2$.

При сплавлении CuO со щелочами образуются темно-синие купраты(II) $M^I_2CuO_2$.

При действии щелочей на растворы солей $Cu^{+2}$ осаждается синий гидроксид $Cu(OH)_2$. Это слабое основание, обладающее в небольшой степени амфотерными свойствами – оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов(II) $M^I_2[Cu(OH)_4]$ и в разбавленных кислотах с образованием аквакомплексов $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Гидроксид меди(II) легко разлагается при нагревании на CuO и $H_2O$. Этот процесс происходит и при кипячении раствора с осадком $Cu(OH)_2$.

Медь образует два хлорида – белый, мало растворимый в воде CuCl и темно-коричневый (в растворе голубой), хорошо растворимый в воде $CuCl_2$.

Для получения хлорида меди(I) нагревают смесь $CuCl_2$, конц. HCl и порошкообразной меди:

$$Cu + CuCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2H[CuCl_2]$$

Малоустойчивый комплекс $H[CuCl_2]$ при сильном разбавлении водой раствора диссоциирует на HCl и CuCl, последний выпадает в осадок. С хлоридами щелочных металлов CuCl образует хлорокупраты(I), например $K[CuCl_2]$, с аммиаком – бесцветные аммиакаты, в частности $[Cu(NH_3)_3]Cl$.

При добавлении к раствору $CuSO_4$ иодида калия выделяются иод и белый осадок иодида меди(I):

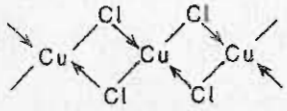
$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$$

Эта реакция обусловлена неустойчивостью $CuI_2$, который сразу разлагается. Нестоек также цианид меди(II) $Cu(CN)_2$, поэтому при действии цианидов на растворы солей $Cu^{+2}$ образуется CuCN (осадок) и дициан $C_2N_2$. Осадок CuI растворяется при действии $Na_2S_2O_3$:

$$CuI + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI$$

Не все соли $Cu^+$ устойчивы в водном растворе. Так, получаемый действием 100%-ной $H_2SO_4$ на $Cu_2O$ бесцветный сульфат меди(I) $Cu_2SO_4$ при внесении в воду сразу диспропорционирует на $Cu^0$ и $CuSO_4$. Такая реакция не происходит с $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ – комплексообразование обычно стабилизирует неустойчивую степень окисления.

Хлорид меди(II) получают действием HCl на CuO, $Cu(OH)_2$ или $Cu_2(OH)_2CO_3$. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Безводную соль получают нагреванием кристаллогидрата в токе хлороводорода (обезвоживание на воздухе дает продукт, загрязненный в результате гидролиза основными солями). С хлоридами щелочных металлов $CuCl_2$ образует хлорокупраты(II), например $K_2[CuCl_4]$. По структуре $CuCl_2$ – неорганический полимер, в его паре находятся цепные молекулы



В кристаллической решетке эти цепи расположены друг над другом так, что каждый атом Cu окружает 6 атомов Cl, образующих искаженный октаэдр.

Известно много других солей $Cu^{+2}$. На практике часто применяется синий $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – медный купорос. В кристаллической решетке этого соединения ион $Cu^{2+}$ окружен 4 молекулами $H_2O$, центры которых образуют квадрат, одна молекула $H_2O$ является мостиковой и она связана водородными связями с ионом $SO_4^{2-}$ и одной из молекул $H_2O$, находящихся около иона $Cu^{2+}$. При нагревании медный купорос обезвоживается. Безводный сульфат $CuSO_4$ бесцветен.

Нитрат меди(II) образует кристаллогидрат $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение:

$$2Cu(NO_3)_2 \longrightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Безводный нитрат меди(II) (сине-зеленая окраска) получают взаимодействием меди с жидким $N_2O_4$ (см. разд. 6.6).

При действии на растворы, содержащие $Cu^{2+}$, карбонатов щелочных металлов образуется основной карбонат меди (зеленовато-голубой осадок):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Ионы $S^{2-}$ дают с $Cu^{2+}$ черный осадок сульфида меди(II) CuS. Черный сульфид меди(I) $Cu_2S$ получают взаимодействием меди с серой при нагревании. Это нестехиометрическое соединение, приведенная формула приблизительно отражает его состав.

Известно много комплексов, содержащих $Cu^{2+}$. Так, при действии избытка водного аммиака на растворы, содержащие ионы $Cu^{2+}$, образуются комплексы $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Сульфат тетраамминмеди(II) $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (темно-синие кристаллы) выделяется при добавлении к раствору, содержащему $CuSO_4$ и $NH_3$, этилового спирта, в котором данный комплекс мало растворим.

Известно несколько соединений меди(III), в частности, оксид $Cu_2O_3$ (красная окраска):

$$2Cu(OH)_2 + 2KOH + K_2S_2O_8 \longrightarrow Cu_2O_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$$

$Cu_2O_3$ – очень сильный окислитель.

Достижения последних лет – открытие в 1986–87 гг. керамических высокотемпературных сверхпроводников, содержащих медь в степени окисления больше +2. Эти вещества сравнительно просто получают спеканием соответствующих оксидов. Одно из наиболее употребимых соединений этого типа приближенной формулы $YBa_2Cu_3O_7$ переходит в сверхпроводящее состояние при $\approx 90K$, имеет решетку типа перовскита (см. рис. 3.78), в которую включены слои атомов меди. Аналогичную структуру имеют и другие подобные сверхпроводники (содержат вместо Cu таллий или висмут). Пока нет теории, показывающей связь свойств этих веществ с их химической природой.

Для серебра наиболее распространены соединения $Ag^+$.

При действии щелочей на растворы, содержащие ионы $Ag^+$, выпадает оксид $Ag_2O$ (бурый осадок):

$$2AgNO_3 + 2KOH \longrightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Образование этого оксида обусловлено тем, что гидроксид серебра AgOH существует только в очень разбавленном растворе, при выделении он разлагается. Оксид $Ag_2O$ немного растворим в воде (0,01 г в 1 л $H_2O$ при 20 °C); раствор имеет щелочную реакцию, так как AgOH – сильное основание. Поэтому соли $Ag^+$ не подвергаются гидролизу. Оксид серебра(I) разлагается при 300 °C на Ag и $O_2$.

Наиболее широко применяемым соединением серебра является нитрат $AgNO_3$, получаемый растворением металлического серебра в конц. $HNO_3$.

Растворимость галогенидов AgГ уменьшается при переходе от AgF к AgI. Фторид серебра AgF (белый) хорошо растворим в воде, а AgCl (белый),



AgBr (желтоватый), AgI (желтый) выпадают в осадок при взаимодействии в водном растворе $Ag^+$ с $Г^-$. Хлорид серебра растворяется в водном аммиаке с образованием амминкомплекса:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Аналогичная реакция происходит с AgBr, но не идет с AgI, так как эта соль очень мало растворима ($ПР = 8,5 \cdot 10^{-17}$).

Все галогениды серебра растворяются в растворе $Na_2S_2O_3$:

$$AgГ + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaГ$$

Одно из наиболее прочных соединений серебра – сульфид $Ag_2S$ (черный). Он образуется при взаимодействии $Ag^+$(р) и $S^{2-}$(р), а также при действии на серебро $H_2S$ и других сернистых соединений (в присутствии кислорода). Этим процессом объясняется постепенное почернение изделий из серебра.

Своеобразными свойствами обладает перхлорат серебра $AgClO_4$. Эта соль хорошо растворима в воде и в органических жидкостях, причем в отличие от большинства солей растворяется также в неполярных растворителях, в частности, в бензоле.

Соединения серебра легко восстанавливаются до $Ag^0$. В определенных условиях серебро выделяется в виде блестящего осадка, прочно закрепляющегося на поверхности реакционного сосуда. На этом основано серебрение стекла. В качестве восстановителей используют различные органические соединения, в частности, формальдегид:

$$2[Ag(NH_3)_2]Cl + CH_2O + H_2O \longrightarrow 2Ag\downarrow + HCOONH_4 + 2NH_4Cl + NH_3$$

При внесении гранул цинка в залитый водой осадок AgCl происходит вытеснение серебра из очень разбавленного раствора (вследствие малой растворимости AgCl). В этих условиях образуется высокодисперсный осадок Ag, называемый «молекулярным» серебром.

Известно довольно много соединений $Ag^{+2}$, но они не получили пока значительного применения. Фторид $AgF_2$ получается при действии фтора на «молекулярное» серебро. Оксид AgO получают окислением серебра с помощью $O_3$ или действием $K_2S_2O_8$ на $Ag_2O$ в щелочной среде при 90 °C. Известен ряд комплексов $Ag^{+2}$.

Из соединений золота наиболее используются тетрахлороаурат(III) водорода, или тетрахлорозолотая кислота $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (желтые игольчатые кристаллы), получаемая растворением золота в царской водке, и хлорид золота $AuCl_3$ (красные игольчатые кристаллы), образующийся при действии хлора на золото. При растворении $AuCl_3$ в воде образуется гидроксотрихлороаурат(III) водорода:

$$AuCl_3 + H_2O \longrightarrow H[Au(OH)Cl_3]$$

При действии щелочей на растворы $AuCl_3$ или $H[AuCl_4]$ осаждается бурый гидроксид золота(III) $Au(OH)_3$. При его высушивании образуется метагидроксид AuO(OH), а при осторожном нагревании до 140–150 °C получается оксид $Au_2O_3$, который при нагревании выше 160 °C разлагается на Au и $O_2$. Гидроксид золота(III) – амфотерное соединение, при его взаимодействии со щелочами образуются гидроксоаураты(III), например желтый $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$; зеленый $Ba[Au(OH)_4]_2 \cdot 5H_2O$ мало растворим в воде. Известно много комплексов $Au^{+3}$.

Получен ряд соединений $Au^+$. Так, AuCl образуется при нагревании $AuCl_3$ до 185 °C, а AuI получается аналогично CuI при диспропорционировании иодида золота $AuI_3$, образующегося при взаимодействии $Au^{3+}$ и $I^-$ в водном растворе.

Соединения золота являются окислителями и восстанавливаются легче, чем соединения серебра. Например, в водном растворе быстро происходит реакция с сульфатом железа:

$$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 \longrightarrow Au\downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl$$

Эту реакцию используют в химическом анализе для отделения золота от других элементов.

Соединения Cu, Ag, Au ядовиты, особенно соединения меди.

**6. Применение.** Около 50% добываемой меди идет на изготовление проводов (другой материал для проводов – алюминий, однако его электропроводность меньше, чем у меди, он менее прочен и плохо поддается пайке). Широко используют различные сплавы меди. Наиболее широко применяются латуни (сплавы, содержащие кроме меди 20–50% Zn, а также другие металлы), бронзы [сплавы меди с оловом (10–20%), бериллием, алюминием и другими металлами] и медноникелевые сплавы.

Медный купорос применяют как протраву при побелке. Ряд соединений меди используется для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

Главным потребителем серебра являются электротехника и радиоэлектроника (серебряные контакты, серебрение деталей, припои). Значительные количества серебра идут на изготовление фотобумаги и фотопленки, эмульсионный слой которых обычно содержит бромид серебра.

При воздействии света происходит разложение AgBr на металлическое серебро и атомный бром. Бром реагирует с желатиной эмульсионного слоя, а серебро в виде мельчайших частиц остается на поверхности неразложившегося AgBr. При проявлении изображения пленку или бумагу обрабатывают растворами, содержащими восстановители (гидрохинон и др.), под действием которых AgBr восстанавливается до $Ag^0$, причем катализатором этого процесса служат частицы серебра, выделившиеся на ранее освещенных участках фотоматериала. Оставшийся после получения изображения невосстановленный AgBr удаляют с помощью раствора $Na_2S_2O_3$ (фиксаж):

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Образующийся комплекс переходит в раствор. Целесообразно регенерировать серебро из отработанного фиксажа. Для этого в фиксаж вводят цинк, который вытесняет Ag.

В реактивной авиации и космической технике применяют серебряно-цинковые аккумуляторы. Они значительно превосходят свинцовые и железо-никелевые аккумуляторы по энергоемкости и развиваемой мощности (в расчете на единицу массы), но допускают гораздо меньше циклов заряд – разряд.

Серебро используется для изготовления зеркал оптических приборов. В настоящее время серебряные покрытия все больше заменяют алюминиевыми (вакуумное распыление Al) или никелевыми (химическое никелирование, см. разд. 7.5.2).

Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в органических синтезах.

Значительное количество серебра идет на изготовление предметов домашнего обихода и украшений.

Золото является эквивалентом денег и большая часть его сосредоточена в хранилищах банков. Это ограничивает его использование. Главными техническими потребителями золота являются радиоэлектроника и производство ЭВМ (детали радиоламп, токоподводы в счетно-решающих элементах ЭВМ и др.). Значительное количество золота идет на изготовление зубных протезов, украшений и золочение.

*Дополнение*

$\boxed{w = 0}$

Элементные вещества. Cu – реш. гранецентрированная кубическая (кубическая плотнейшая упаковка, см. разд. 3.2), $d(Cu–Cu) = 256$ пм; Ag – реш. Cu, $d(Ag–Ag) = 288$ пм; Au – реш. Cu, $d(Au–Au) = 288$ пм.

CuH(к) – красно-коричневый, реш. вюртцита, разл. при 20 °C.



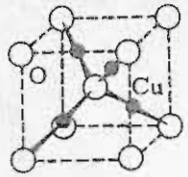



Рис. 3.113. Элементарная ячейка $Cu_2O$

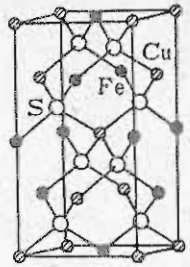



Рис. 3.114. Кристаллическая решетка $CuFeS_2$

$\boxed{w = +1}$

Оксиды. $Cu_2O$ – реш. см. рис. 3.113, $d(Cu–O) = 184$ пм, т. пл. 1236 °C, разл. при 1800 °C, ПР = $10^{-15}$; $Au_2O \cdot xH_2O$ – темно-фиолетовый.

Купраты(I). $MCuO$(к) (M = Li–Cs), образуются при сплавлении $Cu_2O$ с $M_2O$, в реш. квадратные анионы $[Cu_4O_4]^{4-}$, $d(Cu–O) = 209$ пм. Аргентаты. В реш. квадратные анионы $[Ag_4O_4]^{4-}$; $KAgO$(к) – бесцветный; $CsAgO$(к) – желтый. Аураты(I). $CsAuO$(к) – желтый, в реш. анионы $[Au_4O_4]^{4-}$.

Галогениды. CuCl – т. пл. 430 °C, т. кип. 1359 °C, ПР = $10^{-7}$, $d(Cu–Cl) = 234$ пм; CuBr – т. пл. 504 °C, т. кип. 1345 °C, ПР = $10^{-9}$, $d(Cu–Br) = 246$ пм; CuI – т. пл. 605 °C, т. кип. 1336 °C, ПР = $10^{-12}$, $d(Cu–I) = 262$ пм; CuГ имеют реш. сфалерита.

AgF – т. пл. 435 °C, $d(Ag–F) = 246$ пм; $AgF \cdot nH_2O$(к), $n = 1, 2, 4$; AgCl – бесцветный, расплав оранжевый, $d(Ag–Cl) = 277$ пм, т. пл. 457 °C, т. кип. 1554 °C, ПР = $10^{-10}$, расплавленный AgCl при затвердевании образует полупрозрачную массу – «роговое серебро», с помощью которого можно соединять различные детали, например «припаивать» кварцевые «окошки» к стеклянной вакуумной аппаратуре; AgBr – т. пл. 434 °C, т. кип. 700 °C (с разл.), $d(Ag–Br) = 288$ пм; AgI – т. пл. 560 °C (с разл.), $d(Ag–I) = 280$ пм; AgF, AgCl, AgBr имеют реш. NaCl, AgI – реш. сфалерита, менее устойчива форма AgI с реш. вюртцита, при 137 °C AgI переходит в форму с кубической структурой и статистическим расположением ионов $Ag^+$, эта форма обладает высокой ионной проводимостью.

AuCl(к) – светло-желтый; AuBr(к) – желтый; AuI(к) – светло-желтый; в реш. AuГ находятся цепи $\cdots$Г–Au–Г–Au–$\cdots$, $\angle AuClAu = 94°$, $\angle AuIAu = 72°$, $d(Au–Au) = 308$ пм.

Халькогениды. $Cu_{2-x}S$ – черный, ПР = $10^{-50}$, полупроводник; $Ag_2S$ – т. пл. 827 °C, ПР = $10^{-50}$; $Au_2S$ – коричневый порошок, при 240 °C разл. на Au и S; $Cu^+Fe^{+3}S_2$ (рис. 3.114) (халькопирит); $Ag_2Se$ – черный, т. пл. 880 °C; $Ag_2Te$ – темно-синий, т. пл. 959 °C.

Цианиды. CuCN – т. пл. 473 °C, ПР = $10^{-20}$, AgCN – бесцветный, ПР = $10^{-14}$, в реш. имеются линейные цепи $\cdots$–Ag–CN–$\cdots$, $d(Ag–C) = 198$ пм, $d(C–N) = 115$ пм; AuCN(к) – желтый, реш. аналогична AgCN.

Нитриды. $Cu_3N$(к) – зеленый, разл. при 300 °C; $Ag_3N$ – серый, взрывчат.

Ацетилениды. $Cu_2C_2$(к) – красно-коричневый; $Ag_2C_2$(к) – взрывчат.

Другие соли меди(I). $Cu_2SO_4$(к) – серый; $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$ – мало раств. в $H_2O$; $CuCH_3COO$(к) – реш. содержит плоские цепи из 8-членных циклов (рис. 3.115), мало раств. в $H_2O$; CuSCN(к) – мало раств. в $H_2O$.

Другие соли серебра(I). Хорошо растворимые в воде: $AgClO_4$(к) разл. при 486 °C, образует аддукты с многими органическими

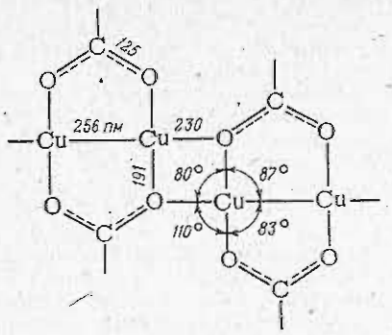



Рис. 3.116. Фрагмент структуры аддукта $AgClO_4 \cdot C_6H_6$

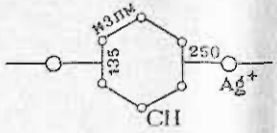



Рис. 3.115. Слой кристаллической решетки $CuCH_3COO$

растворителями, в реш. $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ находятся цепи из ионов $Ag^+$ и молекул $C_6H_6$ (рис. 3.116); $AgNO_3$(к) – т. пл. 212 °С, разл. при 444 °С. Мало растворимые в воде: $Ag_2SO_4$(к) – т. пл. 660 °С, $AgNO_2$ разл. при 140 °С, $AgCH_3COO$. Практически нерастворимые: $Ag_2CrO_4$ – красно-коричневый; $Ag_2Cr_2O_7$ – темно-красный; $AgPO_3$ – т. пл. 482 °С; $Ag_4P_2O_7$ – т. пл. 585 °С; $Ag_3PO_4$ – желтый, т. пл. 849 °С, ПР = $10^{-19}$, $Ag_3AsO_4$ – коричневый; $Ag_3AsO_3$ – желтый, $Ag_2CO_3$ – светло-желтый, ПР = $10^{-19}$; AgSCN – ПР = $10^{-12}$; азид $AgN_3$ – розовый, взрывчат.

Комплексы и их константы нестойкости $K_н$. $K[Cu(CN)_2]$(к), $10^{-24}$; $Cs[Cu(SCN)_2]$, $10^{-11}$; $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $10^{-14}$; $K[Ag(NO_2)_2]$, $10^{-3}$; $H[AgCl_2]$, $10^{-6}$; $M^+[AgCl_2]$; $M^+[AgBr_2]$, $8 \cdot 10^{-7}$; $K^+[AgI_2]$, $10^{-12}$; $M^+[Ag(CN)_2]$, $10^{-21}$; $M^+[Ag(SCN)_2]$, $10^{-8}$; $M_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot H_2O$ (M = Na, Ba/2)(к) – анион содержит линейный фрагмент [S–Au–S], $d$(Au–S) = 227 пм.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. CuO – т. пл. 1335 °С (под давлением); AgO(к) – черный, имеет строение $Ag^+Ag^{+3}O_2$, разл. при 100 °С, полупроводник; $Cu(OH)_2$ – ПР = $1 \cdot 10^{-20}$.

Купраты(II). $Na_2[Cu(OH)_4]$(к), $M^{+2}_{2}[Cu(OH)_6]$ (M = Sr, Ba) – голубые, анион – вытянутый окт., $d$(Cu–O) = 195 пм (экваториальное) и 280 пм (аксиальное), разл. при 200 °С, превращаясь в $M^{+2}_{2}CuO_2$.

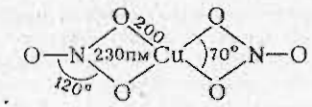
Галогениды. $CuF_2$ – бесцветный, т. пл. 950 °С; $CuF_2 \cdot 2H_2O$(к) – голубой; $CuCl_2$ – т. пл. 630 °С; $CuBr_2$(к) – черный; $CuBr_2 \cdot 4H_2O$(к) – зеленый; $AgF_2$ – темно-коричневый, реш. рутила, т. пл. 690 °С, сильный окислитель и фторирующий агент, при действии $H_2O$ образуются $Ag_2O$, $O_3$ и HF.

Другие соли меди(II). $Cu(ClO_4)_2$(к) – желто-зеленый, разл. при 130 °С, возг. в вакууме; $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к) – синий; $CuSO_4$(к) – разл. при 650 °С; $CuSO_4 \cdot M^{+}_{2}SO_4 \cdot 6H_2O$(к) (соли Туттона) – синие, реш. содержит ионы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, имеющие форму искаженного окт.; $Cu(NO_3)_2$ (к) – возг. в вакууме при 200 °С, в реш. находятся цепи искаженных окт. $[CuO_6]$, группа $NO_3$ тридентатна, в газовой фазе находятся плоские молекулы (рис. 3.117*а*); $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – т. пл. 26 °С; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ – т. пл. 115 °С; $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$(к) – синий, не раств. в $H_2O$; $Cu(CH_3COO)_2$(к) – зеленый; $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$(к) – темно-зеленый, кластер (рис. 3.117*б*), $d$(Cu–Cu) = 264 пм; $CuC_2O_4 \cdot H_2O$(к) – голубой, не раств. в $H_2O$; CuS(к) – разл. при 220 °С на $Cu_2S$ и S, ПР = $10^{-38}$.

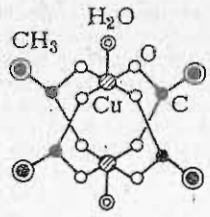
$Ag_3(PO_4)_2$(к) – бесцветный, хорошо раств. в $H_2O$.

Комплексы. $K[CuF_3]$(к) – бесцветный; $K_2[CuF_4]$(к); $(NH_4)_2[CuF_4] \cdot 2H_2O$(к) – голубой, $H[CuCl_3] \cdot 3H_2O$(к) – красный; $M[CuCl_3]$(к) – красные; $(NH_4)_2[CuCl_4]$(к) – желто-коричневый; $Cs_2[CuCl_4]$(к) – оранжевый;






*а*




*б*

Рис. 3.117. Строение молекул $Cu(NO_3)_2$ *(а)* и $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ *(б)*

$M_2[CuCl_4(H_2O)_2]$ (M = K, Cs); $H[CuBr_3] \cdot 10H_2O$(к) – черный; $M^+[CuBr_3]$(к) – черные, $M^{+}_{2}[CuBr_4]$(к) – красные; $[AgPy_4]X_2$ (X = $NO_3$, $S_2O_8/2$)(к) – оранжевые, в катионе содержится квадратная группа $[AgN_4]^{2+}$, очень сильные окислители.

$w = +3$

Оксиды. $Cu_2O_3$(к) – темно-красный, при 400 °С разл. на CuO и $O_2$; $Au_2O_3$ – коричневый порошок; $Au_2O_3 \cdot 2H_2O$ – желто-коричневый, ПР = $10^{-46}$, $K_{a1} = 10^{-12}$, $K_{a2} = 10^{-14}$, $K_{a3} = 10^{-16}$.

Купраты(III). $MCuO_2$ (M = Na–Cs)(к) – черные или синие, анион – ленты из квадратов, $d$(Cu–O) = 184 пм, мало раств. в $H_2O$; $Ba(CuO_2)_2$(к) – красный, не раств. в $H_2O$.

Галогениды. $AuF_3$(к) – оранжевый, разл. при 500 °С; $AuCl_3$ – красный, т. пл. 288 °С (под давлением), разл. при 150 °С, хорошо раств. в $H_2O$, раствор зеленый; $AuBr_3$ – коричневый порошок, разл. при 100 °С; $AuI_3$(к) – темно-зеленый, разл. при 20 °С, мало раств. в $H_2O$. В реш. и газовой фазе находятся плоские димеры $Au_2Г_6$ (Г = Cl–I):




$Au_2(SeO_4)_3$(к) – желтый; AuOCl(к) – красный, мало раств. в $H_2O$; $Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$(к) – бесцветный, мало раств. в $H_2O$; $Au_2S_3$(к) – черный, сильно гидролизуется, при 200 °С разл. на Au и S; $NaAuS_2 \cdot 4H_2O$(к) – бесцветный.

Комплексы. $K_3[CuF_6]$(к) – светло-зеленый, окисляет $H_2O$. $M[AgF_4]$(к) (M = K–Cs) – желтые, анион квадратный; $K_5H_2[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O$(к) – коричневый; $Na_7H_2[Ag(TeO_6)_2] \cdot 14H_2O$(к) – светло-желтый; $Li[AuCl_4] \cdot 2H_2O$(к); $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$(к); $M^+[AuCl_4]$ – желтые; $Cs[AuCl_4]$ – мало раств. в $H_2O$; $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$(к) – бесцветный; $K[Au(SCN)_4]$(к) – оранжевый; $K[AuI_4]$(к) – черный.

$w = +4$

$Cs_2[CuF_6]$(к) – оранжевый, реш. $K_2[PtCl_6]$, бурно окисляет $H_2O$.

## 8.9. ПОДГРУППА IIБ (ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ)

**1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения.** Для цинка и кадмия характерна степень окисления +2 ($ZnCl_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, ZnS, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$, CdS); ртуть во многих соединениях проявляет степень окисления +1 $[Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Hg_2Cl_2]$ и +2 $[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $HgCl_2$, HgO, HgS].

**2. Природные ресурсы.** Содержание в земной коре составляет Zn $8{,}0 \cdot 10^{-3}$%, Cd $8 \cdot 10^{-6}$%, Hg $5 \cdot 10^{-6}$%. Ртуть иногда встречается в свобод-

ном состоянии. Основные минералы этих металлов: сфалерит (цинковая обманка) ZnS, гринокит CdS, киноварь HgS. Цинк и кадмий обычно содержатся в полиметаллических рудах и являются спутниками свинца и меди. Ртуть является редким элементом, однако ее соединения сконцентрированы в некоторых месторождениях в сравнительно больших количествах.

**3. Получение.** Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$

Цинк выделяется в виде пара, большая часть которого конденсируется в канале, примыкающем к камере восстановления. Небольшая часть пара проходит далее в расширенную часть канала, где при охлаждении пар превращается в мельчайший порошок цинка – цинковую пыль.

Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом. Руду, содержащую ZnS, обжигают и затем обрабатывают разбавленной $H_2SO_4$:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

Полученный раствор $ZnSO_4$ подвергают электролизу. Аноды изготавливают из свинца, при электролизе они не разрушаются; катоды – алюминиевые; выделяющийся на них слой металлического цинка сравнительно легко снимается.

Благодаря низкой температуре кипения цинк можно очищать перегонкой.

Кадмий, сопутствующий цинку, обычно извлекают из образующихся при гидрометаллургическом производстве цинка растворов $ZnSO_4$, содержащих примеси $CdSO_4$ и $CuSO_4$. К раствору добавляют цинковую пыль, цинк вытесняет Cd и Cu и образует так называемый меднокадмиевый кек. Его обрабатывают серной кислотой и из раствора $CdSO_4$ выделяют кадмий электролизом (аналогично получению цинка) или действием цинка.

Металлический кадмий очищают от примеси цинка переплавкой под слоем расплавленной щелочи, которая с цинком образует цинкат. Кадмий высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией.

Ртуть получают обжигом киновари:

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

При этом образуется металлическая ртуть, а не HgO, так как это соединение при нагревании разлагается. От большинства примесей ртуть очищают промывкой 20%-ным раствором $HNO_3$, примеси металлов (кроме Ag и Au) переходят в раствор. Ртуть высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией или электролизом.

**4. Свойства.** Цинк, кадмий, ртуть – серебристо-белые с едва заметным голубоватым оттенком мягкие металлы. Ртуть – наиболее легкоплавкий и летучий металл. Некоторые свойства Zn, Cd и Hg указаны в табл. 3.14.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Zn $3d^{10}4s^2$, Cd $4d^{10}5s^2$, Hg $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Благодаря более высокому заряду ядра атомов элементов подгруппы IIБ, чем у атомов Cu, Ag и Au в предшествующих периодах, связь *d*-электронов у Zn, Cd, Hg с ядром прочнее, и эти элементы не проявляют степени окисления выше +2 (т. е. в образовании связей участвуют только два внешних *s*-электрона).

*Таблица 3.14. Некоторые свойства цинка, кадмия, ртути*

| Металл | Т.пл., °С | Т.кип., °С | $\rho$, г/см$^3$ | Стандартный электродный потенциал $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| Zn | 419,5 | 906 | 7,13 | −0,763 ($Zn^{2+}/Zn$) |
| Cd | 321 | 767 | 8,65 | −0,403 ($Cd^{2+}/Cd$) |
| Hg | −38,86 | 356,66 | 13,55 | +0,852 ($Hg^{2+}/Hg$) |



Ртуть растворяет многие металлы, образующиеся твердые или жидкие сплавы называют амальгамами. При взаимодействии многих металлов с ртутью получаются интерметаллиды, например золото дает $Hg_3Au_2$, $HgAu_3$, натрий образует с ртутью семь соединений, калий – пять, наиболее стойкое – $KHg_2$. При действии амальгамы натрия на концентрированные растворы солей аммония образуется амальгама аммония, содержащая растворенный в ртути аммоний $NH_4^0$. Эта амальгама может сохраняться некоторое время только при низких температурах, при комнатной температуре она быстро разлагается.

Цинк и кадмий устойчивы на воздухе благодаря покрывающей их оксидной пленке (пленка на поверхности Zn содержит также основной карбонат). Ртуть при комнатной температуре не взаимодействует с кислородом, при нагревании до ≈ 300 °С образует оксид HgO, который при более сильном нагревании разлагается на Hg и $O_2$.

Цинк и кадмий и их соединения по свойствам сходны. В соответствии с ростом радиуса иона гидроксид $Cd(OH)_2$ – более сильное основание, чем $Zn(OH)_2$.

Ртуть сильно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион $Hg_2^{2+}$, стойкий в водном растворе. Только для ртути известны амидные соединения, содержащие связь Hg–N, устойчивые в водной среде (другие металлы образуют подобные соединения лишь в неводных растворах). Ртуть образует два ряда соединений – соединения ртути(II), содержащие ион $Hg^{2+}$, и соединения ртути(I), имеющие ион $Hg_2^{2+}$. Последние получаются при действии металлической ртути на соединения $Hg^{2+}$.

Цинк и кадмий вытесняют водород из кислот; ртуть растворяется только в кислотах-окислителях, причем если кислота в избытке, то образуются соли $Hg^{2+}$, при недостатке – соли $Hg_2^{2+}$:

$$3Hg + 8HNO_3(конц.) \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$6Hg + 8HNO_3(разб.) \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Соединения ртути легко восстанавливаются. При восстановлении $Hg^{+2}$ сначала образуется $Hg_2^{2+}$, а затем $Hg^0$:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow 2Hg^0\downarrow + SnCl_4$$

Некоторые соединения $Hg_2^{2+}$ неустойчивы и при образовании сразу превращаются в смесь соединений $Hg^{+2}$ и высокодисперсной металлической ртути, например:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$$

Гидроксид ртути(I) неустойчив и разлагается на HgO и воду. Оксид ртути(II) HgO – неамфотерный основной оксид, однако его основные свойства выражены слабо, поэтому многие соли ртути подвергаются гидролизу с образованием оксосолей:

$$2Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftharpoons HgO\cdot Hg(NO_3)_2 + 2HNO_3$$

В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. Так, галогениды $HgCl_2$, $Hg_2Cl_2$ легко возгоняются. В отличие от большинства других солей металлов $HgCl_2$ является слабым электролитом, водные растворы этого соединения плохо проводят ток, его гидролиз незначителен. Слабыми электролитами являются и многие другие соли $Hg^{2+}$, а $Hg(CN)_2$ – неэлектролит.

Атомы Zn, Cd, Hg имеют завершенную *d*-оболочку ($d^{10}$), и эффекты поля лигандов в их соединениях не проявляются, так как увеличение энергии электронов, занимающих высокие *d*-орбитали, компенсирует уменьшение энергии электронов на низких *d*-орбиталях. Поэтому ионы $Э^{2+}$ бесцветны. Для комплексов Zn, Cd, Hg характерно координационное число 4 и тетраэдрическое расположение лигандов (хотя известны комплексы и с другими к. ч.;

у кадмия часто к. ч. = 6). Образование комплексов для Zn, Cd, Hg несколько менее характерно, чем для Cu, Ag, Au.

Металлическая ртуть и ее соединения очень ядовиты, причем при действии малых концентраций ртуть накапливается в организме и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Давление насыщенного пара ртути при комнатной температуре составляет ≈0,1 Па, поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения кадмия ядовиты почти так же, как и соединения ртути, менее ядовиты соединения цинка.

5. Соединения. С водородом Zn, Cd, Hg химически не взаимодействуют. Гидриды $ЭH_2$ получают по реакции иодидов этих металлов с алюмогидридом лития в среде диэтилового эфира:

$$2ЭI_2 + Li[AlH_4] \longrightarrow 2ЭH_2 + LiI + AlI_3$$

Гидриды $ZnH_2$, $CdH_2$ и $HgH_2$ – твердые малоустойчивые вещества, температуры их разложения равны соответственно 90, −20 и −125 °С.

Оксиды ZnO (белый), CdO (черный), HgO (красный) образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании (цинковая пыль горит ярким зеленовато-голубым пламенем), а также при прокаливании гидроксидов $Э(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$, карбонатов, нитратов и других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей $Hg^{+2}$ выделяется высокодисперсный желтый осадок HgO:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow HgO + 2KNO_3 + H_2O$$

В аналогичных реакциях с солями цинка и кадмия получаются белые гидроксиды $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$. Оксид HgO немного растворим в воде (0,05% при 20 °С).

$Zn(OH)_2$ – типичное амфотерное соединение; при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, например $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_6]$, при сплавлении со щелочами – цинкаты $M_2ZnO_2$. Вследствие того, что цинк стоит в ряду стандартных электродных потенциалов перед водородом и его гидроксид амфотерен, он вытесняет водород из растворов щелочей:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Амфотерные свойства гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$ выражены очень слабо, он лишь немного растворяется в сильно концентрированных растворах щелочей. В водном аммиаке $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$ растворяются с образованием аминокомплексов:

$$Э(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O \longrightarrow [Э(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

Иначе реагирует с аммиаком HgO, в этом случае образуется желтое малорастворимое соединение, называемое основанием Миллона:

$$2HgO + NH_3 + H_2O \longrightarrow [Hg_2N]OH \cdot 2H_2O$$

Это соединение содержит ион $[Hg_2N]^+$, который можно рассматривать как ион $NH_4^+$, в котором четыре атома H заменены двумя атомами Hg. Молекулы воды расположены в пустотах кристаллической решетки $[Hg_2N]OH$. Основание Миллона реагирует с кислотами, причем однозарядные анионы кислоты обычно занимают место иона $OH^-$ и одной молекулы $H_2O$. Образующиеся соли имеют строение $[Hg_2N]X \cdot H_2O$ ($X = NO_3^-$, $ClO_4^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ и др.). Соли основания Миллона получаются также при действии $NH_3$ на растворы $Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$ и других хорошо диссоциирующих солей $Hg^{+2}$.

Образование бурого осадка иодида основания Миллона является очень чувствительной реакцией обнаружения $NH_3$, для этого обычно используют реактив Несслера – щелочной раствор комплексной соли $K_2[HgI_4]$:

$$2K_2[HgI_4] + NH_3 + 3KOH \longrightarrow [Hg_2N]I \cdot H_2O + 7KI + 2H_2O$$

Галогениды $ZnГ_2$, $CdГ_2$, $HgГ_2$ получают прямым синтезом, а также с помощью других реакций, например при взаимодействии ЭО с НГ. Галогениды цинка (кроме $ZnF_2$) очень хорошо растворимы в воде (при 20 °С в 100 г $H_2O$ растворяется 204 г $ZnCl_2$ и 478 г $ZnBr_2$). Хлорид ртути(II), или сулема, $HgCl_2$ хорошо растворим в $H_2O$, из раствора выделяется без кристаллизационной воды; хлорид ртути(I), или каломель, $Hg_2Cl_2$ практически нерастворим. Сулема и каломель легко возгоняются (на этом основана их очистка). В виде ярко-красного осадка $HgI_2$ выделяется при введении KI в раствор соли $Hg^{+2}$, при действии избытка KI образуется растворимый комплекс $K_2[HgI_4]$ (желтая окраска). Аналогичные комплексы образуют с $Hg^{+2}$ ионы $CN^-$ и $SCN^-$. Галогениды ртути растворимы в органических растворителях, даже неполярных ($C_6H_6$ и др.).

Существующие в газовой фазе молекулы $ЭГ_2$ линейны вследствие *sp*-гибридизации валентных орбиталей атомов Zn, Cd, Hg.

Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов ($ZnCl_2$ при $t > 28$ °С). Расплавленный $ZnCl_2$ легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе $ZnCl_2$ образуется малорастворимый гидроксохлорид Zn(OH)Cl:

$$ZnCl_2 + H_2O \longrightarrow Zn(OH)Cl + HCl$$

При действии раствора $NH_3$ на $ZnГ_2$ и $CdГ_2$ образуются аммиакаты $[Э(NH_3)_4]Г_2$. Иначе протекает реакция с $HgCl_2$; при наличии в растворе значительной концентрации $NH_4Cl$ осаждается соединение, называемое «плавким белым преципитатом» (плавится с разложением при нагревании):

$$HgCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow{NH_4Cl} [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

В отсутствие $NH_4Cl$ образуется амидное соединение – «неплавкий белый преципитат»:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow [H_2NHg]Cl + NH_4Cl$$

Сульфиды ZnS, CdS, HgS получают прямым синтезом или действием $H_2S$ на растворы солей. Из них ZnS – белый, CdS в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS, при высокотемпературном синтезе – красная. Кристаллическая структура двух форм ZnS – вюртцита и сфалерита – рассмотрена в разд. 3.2.

Сульфид ZnS растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли металла и $H_2S$. На CdS разбавленные кислоты не действуют, он растворяется только в концентрированных кислотах. На HgS практически не действуют и концентрированные кислоты, не являющиеся окислителями. Это весьма устойчивое соединение растворяется при действии сильных окислителей, например при кипячении с царской водкой:

$$3HgS + 8HNO_3 + 6HCl \longrightarrow 3HgCl_2 + 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$

С сульфидами щелочных металлов HgS образует желтые растворимые комплексы $M_2[HgS_2]$.

Своеобразная реакция происходит при нагревании тиоцианата ртути (белое нерастворимое вещество), при этом образуются нитрид углерода и сероуглерод:

$$Hg(SCN)_2 \longrightarrow 2HgS + C_3N_4 + CS_2$$

При поджигании спрессованного осадка $Hg(SCN)_2$ образующийся сероуглерод $CS_2$ горит и выделяющаяся при этом теплота вызывает разложение следующих порций соли. Черный HgS и желтый $C_3N_4$ выделяются в виде очень объемистой рыхлой массы причудливой формы. Данный опыт носит название «фараоновы змеи».

Известно много других солей металлов подгруппы IIБ. Образующиеся при растворении металлических Zn и Cd в $H_2SO_4$ сульфаты $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ часто применяют для получения других соединений этих метал-

лов. Для введения в реакции ионов $Hg^{2+}$ и $Hg_2^{2+}$ обычно используют хорошо растворимые нитраты $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ и $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

6. Применение. Цинк входит в состав ряда важных сплавов, в частности латуни. Цинком покрывают изделия из железа с целью защиты от коррозии (цинкование). Цинк – обычный материал для анодов в химических источниках тока.

Сульфид цинка применяют в качестве люминофора, это соединение используют также как пигмент в лаках и красках.

Широко используют кадмий-никелевые аккумуляторы. Кадмий входит в состав некоторых сплавов, в частности подшипниковых. Небольшая добавка Cd к меди увеличивает ее прочность, а электропроводность при этом изменяется мало. Кадмиевые покрытия металлов обеспечивают защиту от коррозии. Сульфид CdS и селенид CdSe (ярко-красный) – пигментны в лаках и красках. Кроме того, эти соединения и теллурид кадмия используют в полупроводниковых приборах.

Благодаря уникальным свойствам ртути она является незаменимым металлом в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях.

Ртуть используется при производстве щелочей и хлора (электролиз раствора NaCl с ртутным катодом).

Широко внедряются методы амальгамной металлургии – выделение и очистка металлов, а также получение сплавов с помощью амальгам. Этими методами получают Cd, Tl, Ga, In, РЗЭ, Pb, Zn, Sb и другие металлы. Разработано много вариантов амальгамных методов, отметим лишь некоторые.

Процесс извлечения металлов (Cd, In, Ag, Cu, и др.) цементацией амальгамой цинка из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке руд, может быть представлен схемой:

$$Zn^0(\text{в Hg}) + M^{n+}(\text{р}) \longrightarrow M^0(\text{в Hg}) + Zn^{2+}(\text{р})$$

При выделении серебра и меди вместо амальгамы цинка часто используют амальгаму свинца, которая удобна тем, что свинец не вытесняет из растворов другие металлы, кроме указанных.

Выделившийся металл отделяют от ртути фильтрованием (если он мало растворим в ней), отгонкой ртути или электрохимическим методом (амальгама при этом служит анодом).

Для получения особо чистых металлов, в частности индия, применяют электролизеры с несколькими биполярными амальгамными электродами, размещенными в отдельных секциях (рис. 3.118).

При перемещении очищаемого металла из одной секции в другую (вследствие растворения в ртути и последующего перехода в водный раствор в виде $In^{3+}$) индий постепенно освобождается от примесей (на рис. 3.118 показаны две секции, но их может быть больше).

По окончании электролиза проводят вакуумную отгонку небольшой примеси Hg из очищенного металла, в результате получают индий со степенью чистоты 99,99999%.

Амальгамным методом получают сплавы тугоплавких металлов, которые трудно приготовить сплавлением компонентов. Для этого смешивают амальгамы

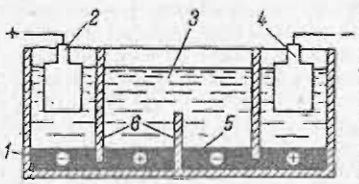



Рис. 3.118. Схема электролизера для очистки индия амальгамным методом:
*1* – корпус электролизера из оргстекла; *2* – анод из индия, подвергаемого очистке; *3* – раствор $InCl_3$; *4* – катод из титана, на котором выделяется очищенный индий; *5* – амальгама индия; *6* – перегородки из оргстекла; знаки + и − показывают полярность электродов



соответствующих металлов и затем отгоняют ртуть.

Амальгаму натрия применяют как восстановитель в синтезах многих органических и неорганических веществ.

Выделение металлов и реакции восстановления растворенных веществ на катоде, которым является капающая ртуть, лежат в основе полярографии – широко применяемого метода химического анализа (предложен Я. Гейровским в Чехословакии в 1922 г.). Ионизированный пар ртути используют в различных ионных приборах – люминесцентных лампах дневного света, ртутных кварцевых лампах и др. Ряд соединений ртути применяют в полупроводниковых приборах. Широко используются ртутные термометры.

*Дополнение*

Цинк, кадмий

$\boxed{w = 0}$

Металлы. Zn(к) и Cd(к) имеют искаженную реш. Mg, $d(Zn–Zn) = 266$ пм, $d(Cd–Cd) = 297$ пм.

$\boxed{w = +1}$

$Cd_2[AlCl_4]_2$(к) – желтый, раств. в $C_6H_6$, при действии $H_2O$ ион $Cd_2^{2+}$ диспропорционирует на $Cd^0$ и $Cd^{2+}$.

$\boxed{w = +2}$

Оксиды и гидроксиды. ZnO – реш. вюртцита, $d(Zn–O) = 195$ пм, т. пл. 1969 °С (под давлением), возг. при 1725 °С (с разл.); $Zn(OH)_2$ – ПР $= 10^{-11}$; CdO(к) – реш. NaCl, $d(Cd–O) = 235$ пм; возг. при 700 °С (с разл. на Cd и $O_2$); $Cd(OH)_2$ – реш. $CdI_2$, ПР $= 10^{-14}$.

Галогениды. $ZnF_2$ – т. пл. 875 °С, т. кип. 1502 °С, мало раств. в $H_2O$; $ZnF_2 \cdot 4H_2O$(к); $ZnCl_2$ – т. пл. 326 °С(β-форма) и 315 °С(α-форма), т. кип. 733 °С; $ZnBr_2$ – т. пл. 394 °С, $ZnI_2$ – т. пл. 446 °С. В находящихся в газовой фазе молекулах $ZnГ_2$ $d(Zn–F) = 181$ пм, $d(Zn–Cl) = 205$ пм, $d(Zn–Br) = 221$ пм, $d(Zn–I) = 238$ пм.

$CdF_2$ – т. пл. 1100 °С, т. кип. 1758 °С, мало раств. в $H_2O$; $CdF_2 \cdot 2H_2O$(к); $CdCl_2$ – т. пл. 568 °С, т. кип. 980 °С; $CdCl_2 \cdot nH_2O$(к), $n = 1–4$; $CdBr_2$ – т. пл. 567 °С, т. кип. 863 °С; $CdBr_2 \cdot nH_2O$(к), $n = 2$ и 4; $CdI_2$ (рис. 3.119) – т. пл. 390 °С. В находящихся в газовой фазе молекулах $CdГ_2$ $d(Cd–F) = 197$ пм, $d(Cd–Cl) = 221$ пм, $d(Cd–Br) = 237$ пм, $d(Cd–I) = 255$ пм.

Хорошо растворимые соли цинка. $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к); $ZnSO_4$(к) – разл. при 740 °С; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$(к); $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$(к); $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – т. пл. 36 °С; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(к) – разл. при 100 °С.

Мало растворимые соли цинка. $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$(к); $Zn_3(PO_4)_2$ – т. пл. 1060 °С; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$(к); $Zn_2P_2O_7$ – т. пл. 1017 °С; $Zn(PO_3)_2$ – т. пл. 872 °С; $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$(к); $ZnCO_3$(к) – разл. при 200 °С; $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2 \cdot yH_2O$ – выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы солей $Zn^{+2}$; $ZnГ_2 \cdot nZn(OH)_2$, Г = Cl–I, $n = 1$ и 4, образуются при гидролизе солей $Zn^{+2}$; $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$(к) – ПР $= 10^{-9}$; α-ZnS (сфалерит) при 1020 °С пере-

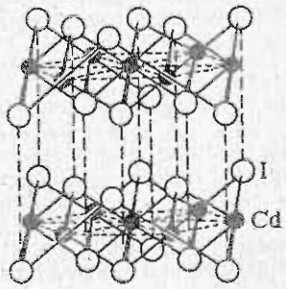



Рис. 3.119. Кристаллическая решетка $CdI_2$

ходит в $\beta$-ZnS (вюртцит), т. пл. 1900 °C (под давлением), возг. при 1185 °C; ZnS(ам) – ПР = $10^{-24}$; ZnSe(к) – желтый, возг. при 2000 °C; ZnTe – красный, т. пл. 1239 °C, полупроводник.

Амид $Zn(NH_2)_2$(ам) – при 200 °C разл. с образованием черного нитрида $Zn_3N_2$. Фосфид $Zn_3P_2$ – т. пл. 420 °C, т. кип. 1100 °C. Карбид $ZnC_2$(к); указанные соединения при действии $H_2O$ полностью гидролизуются.

Хорошо растворимые соли кадмия. $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$(к); $CdSO_4$ – т. пл. 1000 °C; $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$(к) – реш. содержит окт. $[CdO_4(H_2O)_2]$; $Cd(NO_3)_2$ – т. пл. 350 °C; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – т. пл. 59 °C; $Cd(CH_3COO)_2$ – т. пл. 256 °C; $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(к).

Мало растворимые соли кадмия. $Cd_3(PO_4)_2$ – т. пл. 1500 °C; $CdCO_3$(к) – разл. при 300 °C; $CdCO_3 \cdot xCo(OH)_2$ – выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы, содержащие $Cd^{2+}$; $Cd(CN)_2$(к) – разл. при 2000 °C; CdS, $\alpha$-форма имеет реш. вюртцита, $\beta$-форма – сфалерита, т. пл. 1475 °C (под давлением), полупроводник, ПР = $10^{-27}$; CdSe – реш. вюртцита, полупроводник, т. пл. 1240 °C (под давлением); CdTe – коричневый, т. пл. 1050 °C, полупроводник.

Амид $Cd(NH_2)_2$ – при 120 °C разл. с образованием черного нитрида $Cd_3N_2$. Фосфиды $Cd_3P_2$(к) – серый; $CdP_2$(к) – оранжевый. Арсенид $Cd_3As_2$ – серый, т. пл. 721 °C. Карбид $CdC_2$(к).

Комплексы. $M_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$(к), анион – тетр., $d$(Zn–Cl) = 225 пм; $M_2[Zn(CN)_4]$(к), анион – тетр., $d$(Zn–C) = 202 пм; $K_н = 10^{-16}$; $K_2[Zn(SCN)_4] \cdot 3H_2O$, анион содержит тетр. группу $[ZnN_4]$; $Na[Cd(OH)_4]$(к); $Ba[Cd(OH)_6]$(к); $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$(к) – $K_н = 10^{-7}$; $M_2[Cd(C_2O_4)_2]$(к); $M_2[CdCl_4]$(к) – в реш. находятся слои окт. с общими вершинами; $M_4[CdCl_6]$(к) (M = $NH_4$, K–Cs) – анион окт., $d$(Cd–Cl) = 253 пм; $M_2[Cd(CN)_4]$(к) – $K_н = 10^{-18}$.

Кадматы. $K_2CdO_2$(к) – в реш. находятся цепи тетр. $[CdO_{4/2}]$, $d$(Cd–O) = 223 пм; $BaCdO_2$(к) – желтый.

**Ртуть**

$\boxed{w = 0}$

Hg (рис. 3.120) – к. ч. = 6, $d$(Hg–Hg) = 300 пм.

$\boxed{w = +1}$

Галогениды. $Hg_2F_2$ – желтый, т. пл. 570 °C, при действии $H_2O$ образуются $Hg^0$, HgO и HF; $Hg_2Cl_2$ – т. пл. 400 °C (с разл.), ПР = $10^{-18}$; $Hg_2Br_2$(к) – возг. при 340 °C, ПР = $10^{-23}$. В реш. $Hg_2Г_2$ содержатся линейные молекулы Г–Hg–Hg–Г, $d$(Hg–Hg) = 249–269 пм.

Мало растворимые соли ртути(I). $Hg_2SO_4$(к) – – ПР = $10^{-7}$, медленно гидролизуется с образованием нерастворимого $Hg_2SO_4 \cdot Hg_2(OH)_2$; $Hg_2CrO_4$(к) – красный; $Hg_2C_2O_4$(к).

$\boxed{w = +2}$

HgO(к) – в реш. находятся плоские зигзагообразные цепи –O–Hg–O–Hg–, $d$(Hg–O) = 203 пм, $\angle$OHgO = 179 °, $\angle$HgOHg = 109 °; при нагревании возг., разл. при 400 °C.

Галогениды. $HgF_2$ – $d$(Hg–F) = 243 пм; т. пл. 645 °C, т. кип. 650 °C; $HgF_2 \cdot 2H_2O$(к); $HgCl_2$ – $d$(Hg–Cl) = 225 пм; т. пл. 280 °C, т. кип. 304 °C; $HgBr_2$ – $d$(Hg–Br) = 248 пм; т. пл. 238 °C, т. кип. 322 °C; $HgI_2$(к) – при 131 °C красная тетрагональная форма $HgI_2$ превращается в желтую ромбическую с т. пл. 259 °C, т. кип. 354 °C, $d$(Hg–I) = 257 пм, ПР = $10^{-12}$. В находящихся в газовой фазе молекулах $HgГ_2$ $d$(Hg–Cl) = 229 пм, $d$(Hg–Br) = 241 пм. $HgF_2$ имеет реш. $CaF_2$. В реш. $HgГ_2$ [Г = Cl, Br, I (желтая форма $HgI_2$)] находятся линейные молекулы, в реш. $HgI_2$ (красная форма) – слои тетр. $[HgI_{4/2}]$.

Хорошо растворимые соли ртути(II). $Hg(ClO_4)_2$(к);



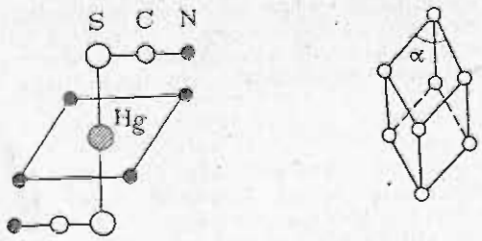



Рис. 3.120. Элементарная ячейка кристаллической решетки ртути ($\alpha = 70°32'$)

Рис. 3.121. Фрагмент структуры $Hg(SCN)_2$(к)

$HgSO_4$(к) – бесцветный, при нагревании приобретает желтую окраску, а затем красную, при 500 °C разл. на Hg, $SO_2$ и $O_2$; $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$(к); $Hg(CH_3COO)_2$(к) – разл. при 180 °C; $Hg(CN)_2$(к).

Мало растворимые соли ртути(II). $HgSO_3$(к); $HgCrO_4$(к) – красный; $Hg_3(PO_4)_2$(к); $Hg(SCN)_2$(к) – в реш. находятся искаженные окт. (рис. 3.121), разл. при 165 °C, HgS(к) – реш. сфалерита, $d$(Hg–S) = 253 пм; т. пл. 820 °C (под давлением); при 344 °C HgS превращается в красную форму (киноварь), которая возг. при 559 °C, реш. – искаженная структура NaCl, $d$(Hg–S) = 252 пм; HgSe – черный, т. пл. 799 °C; HgTe – черный, т. пл. 667 °C; $Hg(IO_3)_2$(к), желтый.

Комплексы и их константы нестойкости $K_н$. $M_2[HgCl_4]$(к), $10^{-15}$; $M_2[HgBr_4]$(к), $10^{-22}$; $M_2[HgI_4]$(к) – желтые, $10^{-30}$; $M_2[Hg(CN)_4]$(к), $10^{-41}$; $M_2[Hg(SCN)_4]$, $10^{-22}$.

*Приложение.* Электронное строение атомов элементов в основном состоянии

Обозначения:

[ ] — законченный электронный слой

* — переходные элементы

▼ — лантаноиды и актиноиды

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | H | $1s$ | |
| 2 | He | $[1s^2]$ | 1 период |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 | Li | $[K]\ 2s$ | 2 период |
| 4 | Be | $[K]\ 2s^2$ | |
| 5 | B | $[K]$ „ $2p$ | |
| 6 | C | $[K]$ „ $2p^2$ | |
| 7 | N | $[K]$ „ $2p^3$ | |
| 8 | O | $[K]$ „ $2p^4$ | |
| 9 | F | $[K]$ „ $2p^5$ | |
| 10 | Ne | $[K\ 2s^2 2p^6]$ | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 11 | Na | $[K\ L]\ 3s$ | 3 период |
| 12 | Mg | $[K\ L]\ 3s^2$ | |
| 13 | Al | $[K\ L]$ „ $3p$ | |
| 14 | Si | $[K\ L]$ „ $3p^2$ | |
| 15 | P | $[K\ L]$ „ $3p^3$ | |
| 16 | S | $[K\ L]$ „ $3p^4$ | |
| 17 | Cl | $[K\ L]$ „ $3p^5$ | |
| 18 | Ar | $[K\ L]$ „ $3p^6$ | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 19 | K | $[K\ L]$ „ „ | $4s$ | 4 период |
| 20 | Ca | $[K\ L]$ „ „ | $4s^2$ | |
| *21 | Sc | $[K\ L]$ „ „ $3d$ | „ | |
| *22 | Ti | $[K\ L]$ „ „ $3d^2$ | „ | |
| *23 | V | $[K\ L]$ „ „ $3d^3$ | „ | |
| *24 | Cr | $[K\ L]$ „ „ $3d^5$ | $4s$ | |
| *25 | Mn | $[K\ L]$ „ „ $3d^5$ | $4s^2$ | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *26 | Fe | K | L | $3s^2 3p^6 3d^6$ | $4s^2$ | |
| *27 | Co | K | L | „ „ $3d^7$ | „ | |
| *28 | Ni | K | L | „ „ $3d^8$ | „ | |
| *29 | Cu | K | L | $3s^2 3p^6 3d^{10}$ | $4s$ | |
| *30 | Zn | K | L | M | $4s^2$ | |
| 31 | Ga | K | L | M | „ $4p$ | |
| 32 | Ge | K | L | M | „ $4p^2$ | |
| 33 | As | K | L | M | „ $4p^3$ | |
| 34 | Se | K | L | M | „ $4p^4$ | |
| 35 | Br | K | L | M | „ $4p^5$ | |
| 36 | Kr | K | L | M | „ $4p^6$ | |

Четвертый период

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 37 | Rb | K | L | M | „ „ | $5s$ |
| 38 | Sr | K | L | M | „ „ | $5s^2$ |
| *39 | Y | K | L | M | „ „ $4d$ | „ |
| *40 | Zr | K | L | M | „ „ $4d^2$ | „ |
| *41 | Nb | K | L | M | „ „ $4d^4$ | $5s$ |
| *42 | Mo | K | L | M | „ „ $4d^5$ | $5s$ |
| *43 | Tc | K | L | M | „ „ $4d^5$ | $5s^2$ |
| *44 | Ru | K | L | M | „ „ $4d^7$ | $5s$ |
| *45 | Rh | K | L | M | „ „ $4d^8$ | $5s$ |
| *46 | Pd | K | L | M | „ „ $4d^{10}$ | |
| *47 | Ag | K | L | M | „ „ „ | $5s$ |
| *48 | Cd | K | L | M | „ „ „ | $5s^2$ |
| 49 | In | K | L | M | „ „ „ | „ $5p$ |
| 50 | Sn | K | L | M | „ „ „ | „ $5p^2$ |
| 51 | Sb | K | L | M | „ „ „ | „ $5p^3$ |
| 52 | Te | K | L | M | „ „ „ | „ $5p^4$ |
| 53 | I | K | L | M | „ „ „ | „ $5p^5$ |
| 54 | Xe | K | L | M | „ „ „ | „ $5p^6$ |

Пятый период

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 55 | Cs | K | L | M | $4s^2 4p^6 4d^{10}$ | $5s^2 5p^6$ | $6s$ |
| 56 | Ba | K | L | M | „ „ „ | „ „ | $6s^2$ |
| *57 | La | K | L | M | „ „ „ | „ „ $5d$ | „ |
| ▼58 | Ce | K | L | M | „ „ „ $4f$ | „ „ „ | „ |
| ▼59 | Pr | K | L | M | „ „ „ $4f^3$ | „ „ | „ |
| ▼60 | Nd | K | L | M | „ „ „ $4f^4$ | „ „ | „ |
| ▼61 | Pm | K | L | M | „ „ „ $4f^5$ | „ „ | „ |
| ▼62 | Sm | K | L | M | „ „ „ $4f^6$ | „ „ | „ |
| ▼63 | Eu | K | L | M | „ „ „ $4f^7$ | „ „ | „ |
| ▼64 | Gd | K | L | M | „ „ „ $4f^7$ | „ „ $5d$ | „ |
| ▼65 | Tb | K | L | M | „ „ „ $4f^9$ | „ „ | „ |
| ▼66 | Dy | K | L | M | „ „ „ $4f^{10}$ | „ „ | „ |
| ▼67 | Ho | K | L | M | „ „ „ $4f^{11}$ | „ „ | „ |
| ▼68 | Er | K | L | M | „ „ „ $4f^{12}$ | „ „ | „ |
| ▼69 | Tm | K | L | M | „ „ „ $4f^{13}$ | „ „ | „ |
| ▼70 | Yb | K | L | M | „ „ „ $4f^{14}$ | „ „ | „ |
| ▼71 | Lu | K | L | M | $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ | „ „ $5d$ | „ |
| *72 | Hf | K | L | M | N | „ „ $5d^2$ | „ |
| *73 | Ta | K | L | M | N | „ „ $5d^3$ | „ |
| *74 | W | K | L | M | N | „ „ $5d^4$ | „ |
| *75 | Re | K | L | M | N | „ „ $5d^5$ | „ |
| *76 | Os | K | L | M | N | „ „ $5d^6$ | „ |
| *77 | Ir | K | L | M | N | „ „ $5d^7$ | „ |
| *78 | Pt | K | L | M | N | „ „ $5d^9$ | $6s$ |
| *79 | Au | K | L | M | N | „ „ $5d^{10}$ | $6s$ |
| *80 | Hg | K | L | M | N | „ „ „ | $6s^2$ |
| 81 | Tl | K | L | M | N | „ „ „ | „ $6p$ |
| 82 | Pb | K | L | M | N | „ „ „ | „ $6p^2$ |
| 83 | Bi | K | L | M | N | „ „ „ | „ $6p^3$ |
| 84 | Po | K | L | M | N | „ „ „ | „ $6p^4$ |
| 85 | At | K | L | M | N | „ „ „ | „ $6p^5$ |
| 86 | Rn | K | L | M | N | „ „ „ | „ $6p^6$ |

Шестой период

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 87 | Fr | K | L | M | N | $5s^2$ | $5p^6$ | $5d^{10}$ | | $6s^2$ | $6p^6$ | | $7s$ |
| 88 | Ra | K | L | M | N | " | " | " | | " | " | | $7s^2$ |
| *89 | Ac | K | L | M | N | " | " | " | | " | " | $6d$ | " |
| ▼90 | Th | K | L | M | N | " | " | " | | " | " | $6d^2$ | " |
| ▼91 | Pa | K | L | M | N | " | " | " | $5f^2$ | " | " | $6d$ | " |
| ▼92 | U | K | L | M | N | " | " | " | $5f^3$ | " | " | $6d$ | " |
| ▼93 | Np | K | L | M | N | " | " | " | $5f^4$ | " | " | " | " |
| ▼94 | Pu | K | L | M | N | " | " | " | $5f^6$ | " | " | | " |
| ▼95 | Am | K | L | M | N | " | " | " | $5f^7$ | " | " | | " |
| ▼96 | Cm | K | L | M | N | " | " | " | $5f^7$ | " | " | $6d$ | " |
| ▼97 | Bk | K | L | M | N | " | " | " | $5f^9$ | " | " | " | " |
| ▼98 | Cf | K | L | M | N | " | " | " | $5f^{10}$ | " | " | | " |
| ▼99 | Es | K | L | M | N | " | " | " | $5f^{11}$ | " | " | | " |
| ▼100 | Fm | K | L | M | N | " | " | " | $5f^{12}$ | " | " | | " |
| ▼101 | Md | K | L | M | N | " | " | " | $5f^{13}$ | " | " | | " |
| ▼102 | No | K | L | M | N | " | " | " | $5f^{14}$ | " | " | | " |
| ▼103 | Lr | K | L | M | N | " | " | " | " | " | " | $6d$ | " |
| *104 | Ku | K | L | M | N | " | " | " | " | " | " | $6d$ | " |
| *105 | | | | | | | | | | | | | |

7 период